JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS †, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER,
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 138

MIT 4 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 3

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18B

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 138

(Neue Folge)

Heft 1—3

(28. Juli 1933)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé: Über Abkömmlinge von Amino-1-tetrazolen. (Nach Versuchen von A. Netz, O. Kramer, S. Rothschild, H. Erbe, O. Schick) 1

Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Chemie in Leningrad.

J. Ssuknewitsch und S. Budnitzky: Über die Konstitution des Tribromphenolbroms und analoger Verbindungen 18

Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der früheren Technischen Hochschule in Moskau.

S. M. Scherlin und A. I. Jakubowitsch: Über Arsenderivate organischer Sulfide. I. Mitteilung: Sekundäre Phenyl-(β-alkyl-sulfid)-arsonsäuren des Typus $RAs\langle^{O}_{OH}\cdot C_2H_4S.R'$ und deren Derivate . . . 23

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und W. Höschen: Zur Kenntnis der Oxydation von Pyreniumsalzen. (Über Pyreniumsalze, XX) 42

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

Gunther Lock: Über Azobenzoesäure-diäthylester . . 51

Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Moskau.

O. A. Seide, S. M. Scherlin und G. J. Bras: Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen: I. Mitteilung: Die Umsetzung primärer aromatischer Hydrazine mit Schwermetallsalzen 55

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer und H. Hoyer: Phenoxycitramalsäuren. (13. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage) 69

Heft 4—5

(19. August 1933)

Seite

Mitteilung aus dem Institut für Organisch-chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).

Karl Lauer: Das Quecksilber als Sulfurierungskatalysator 81

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Cluj (Klausenburg).

Eugen Macovski und Eugen Ramonteanu: Heterocyclische Acetylcholine 92

Adolf Marzin: Über Acridol 99

Adolf Marzin: Zur Kenntnis der 2,5-Dibromtoluylsäure . 103

Adolf Marzin: Notiz über 2,4-Dioxy-iso-phthalsäure . . 107

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Finnlands.

Gust. Komppa und Stig Weckman: Untersuchungen in der Thionaphthengruppe, III 109

R. Ahlberg: Beiträge zu der Stereochemie des Schwefels. I. Mitteilung: Stereoisomere Dipropyldisulfid-α,α'-dicarbonsäuren 128

Heft 6—8

(25. September 1933)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und W. Höschen: Diflavylenoxyde. (Über Pyreniumsalze, XXI) 145

Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der ehemaligen Technischen Hochschule in Moskau.

A. J. Jakubowitsch: Über negative Gruppen enthaltende Alkylarsonsäuren. I. Mitteilung: Versuche zur Darstellung von Dichlornitro-methylarsonsäuren . . . 159

Mitteilung aus dem Indian Institute of Science, Chemische Abteilung Bangalore.

V. Anna Rao und P. C. Guha: Studien über die Waldensche Umkehrung. I. Teil: Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von der Anzahl freier Carboxylgruppen bei Waldenschen Umkehrungen 167

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.

Hans Kleinfeller und Walter Frercks: Versuche zum Aufbau „diamantoider" Stoffe 184

O. Hinsberg: Über γ-Trimethylentrisulfid-Perchlorat . . . 207

Seite

O. Hinsberg: Über das Trimethylentrisulfid vom Schmelzpunkt 247° 214

Mitteilung aus dem Laboratorium der Arti-Aktiengesellschaft, Wuppertal-Barmen.

W. Kesting: Die Konstitution der Reaktionsprodukte von Benzo- und Naphthochinon mit Verbindungen, welche eine von zwei negativen Gruppen benachbarte Methylengruppe enthalten 215

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé und M. Merkle: Über „Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid" 221

Heft 9—10

(24. Oktober 1933)

Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der ehemaligen Technischen Hochschule in Moskau.

O A. Seide, S. M. Scherlin und G. J. Bras: Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen. II. Mitteilung: Über die Einwirkung oxydierend wirkender Säuren auf primäre aromatische Hydrazine . . . 225

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

Roderich Graf: Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe, II 231

Roderich Graf: Über das 4-(N-Piperidyl)-pyridin . . 239

Roderich Graf: Über die 5-Chlor- und die 5,6-Dichlornicotinsäure 244

Roderich Graf: Über einige kernsubstituierte Pyridin-β-carbonsäure-diäthylamide 259

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lichtbiologie und Lichtpathologie am Physiologischen Institut der Universität Wien.

Hans Freytag: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. IV. Mitteilung: Über die Bildung der Photoprodukte von Pyridinabkömmlingen im spektral zerlegten UV-Licht. Mit einer Figur 264

Mitteilung aus dem 1. Chemischen Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged (Ungarn).

Viktor Bruckner: Über das Pseudonitrosit des Asarons 268

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Burckhardt Helferich, Otto Lang und Ernst Schmitz-Hillebrecht: Glucosidische Azofarbstoffe 275

Seite

Burckhardt Helferich und Otto Peters: Die Glucoside von p-Nitro-phenol und p-Amino-phenol und ihre fermentative Spaltung 281

W. Treibs, Freiburg i. Br.: Über das Cymorcin 284

Heft 11—12

(5. Dezember 1933)

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

Roderich Graf: Über die symmetrischen sekundären Hydrazide einiger Pyridin- und Chinolinmonocarbonsäuren 289

Roderich Graf: Über die N-Methylolamide einiger Pyridin- und Chinolinmonocarbonsäuren 292

W. Treibs: Über die Polymerisation einiger α,β-ungesättigter cyclischer Ketone durch Alkali und durch Licht 299

Mitteilung aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer Chemisch-Technologischen Instituts.

T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Erdölprodukte bei Aufbewahren im Licht. Mit 3 Figuren . . 306

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Landw. Fachabteilung der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.

Josef Ganzmüller: Über halogenierte Benzophenone 311

Autorenregister 313

Sachregister 316

Formelregister 333

AUG 9 1933

Seite
281
284
289
292
299
306
311
313
316
333

NEUE FOLGE · BAND 138 · HEFT 1–3

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg
R. Stollé: Über Abkömmlinge von Amino-1-tetrazolen. (Nach Versuchen von A. Netz, O. Kramer, S. Rothschild, H Erbe, O. Schick) 1

Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Chemie in Leningrad
J. Ssuknewitsch und S. Budnitzky: Über die Konstitution des Tribromphenolbroms und analoger Verbindungen 18

Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der früheren Technischen Hochschule in Moskau
S. M. Scherlin und A. I. Jakubowitsch: Über Arsenderivate organischer Sulfide. I. Mitteilung: Sekundäre Phenyl-(β-alkyl-sulfid)-arsonsäuren des Typus $RAs\langle^{O}_{OH}\cdot C_2H_4S\cdot R'$ und deren Derivate 23

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
W. Dilthey und W. Höschen: Zur Kenntnis der Oxydation von Pyreniumsalzen. (Über Pyreniumsalze, XX) 42

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien
Gunther Lock: Über Azobenzoesäure-diäthylester 51

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Moskau
O. A. Seide, S. M. Scherlin und G. J. Bras: Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen. I. Mitteilung: Die Umsetzung primärer aromatischer Hydrazine mit Schwermetallsalzen . . . 55

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
P. Pfeiffer und H. Hoyer: Phenoxycitramalsäuren. (13. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage) 69

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Wenn Sie eine Stellung in Tokio oder Buenos-Aires annähmen

so würden Sie auch dort S. & S. Filtrierpapiere vorfinden. Und es hat seinen guten Grund, daß heute in den Laboratorien der ganzen Welt unsere Erzeugnisse bevorzugt werden: Unsere jahrzehntelange Erfahrung in Verbindung mit fortschrittlichen Herstellungsmethoden garantiert in jeder Beziehung eine absolute Zuverlässigkeit der S. & S. Filtrierpapiere.

FILTRIER-PAPIERE

» vorbildlich seit über 50 Jahren «

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL · DÜREN/RL.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 138, Heft 1—3 28. Juli 1933

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

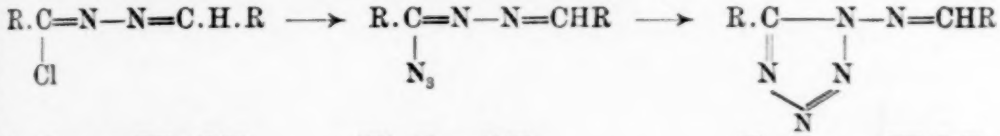
Über Abkömmlinge von Amino-1-tetrazolen

Von **R. Stollé**

[Nach Versuchen von **A. Netz**[1]), **O. Kramer**[2]), **S. Rothschild**[3]), **H. Erbe**[4]), **O. Schick**[5])]

(Eingegangen am 12. Mai 1933)

Die Umsetzung von Benzalbenzhydrazidchlorid mit Natriumazid führte zu (Benzylidenamino)-1-phenyl-5-tetrazol[6]), offenbar unter Zwischenbildung der Azidoverbindung.[7]) Die Untersuchung wurde auf die Aldehydkondensationsprodukte weiterer Säurehydrazidchloride ausgedehnt, die leicht durch Einwirkung von Chlor auf Aldazine zu erhalten sind.[7])



I	R = p.CH_3.C_6H_4	VI	R = C_6H_5	X	R = p.$CH_3C_6H_4$
II	R = o.ClC_6H_4	VII	R = p.$NO_2C_6H_4$	XI	R = o.ClC_6H_4
III	R = p.$NO_2C_6H_4$	VIII	R = m.$NO_2C_6H_4$	XII	R = p.$NO_2C_6H_4$
IV	R = m.$NO_2C_6H_4$	IX	R = p.$CH_3OC_6H_4$	XIII	R = m.$NO_2C_6H_4$
V	R = p.$CH_3OC_6H_4$			XIV	R = p.$CH_3OC_6H_4$

[1]) A. Netz, Über die Umsetzung von Anisal-anis-hydrazidchlorid mit Hydrazinhydrat und Natriumazid und von Benzal-benzhydrazidchlorid und Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Diss., Heidelberg 1921.

[2]) O. Kramer, Über die Umsetzung von p-Tolylal-p-tolylhydrazidchlorid und Di-p-tolylhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Diss., Heidelberg 1923.

[3]) S. Rothschild, Über die Umsetzung von Hydrazidchloriden mit Natriumazid, Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

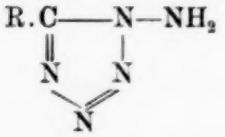
[4]) H. Erbe, Über die Umsetzung von Nitrobenzhydrazidchloriden mit Natriumazid, Inaug.-Diss., Heidelberg 1924.

[5]) E. Schick, Über die Umsetzung von o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid und Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Diss., Heidelberg 1925.

[6]) Ber. **55**, 1297 (1922). [7]) Ber. **47**, 1139 (1914); **55**, 1300 (1922).

Zum Teil wurden die Azidoverbindungen gefaßt und durch Erhitzen im unempfindlichen Lösungsmittel in die Tetrazole umgelagert.

Durch Abspaltung der Aldehydreste lassen sich dann die entsprechenden Amino-1-tetrazole



XV R = p.$CH_3C_6H_4$
XVI R = o.ClC_6H_4
XVII R = p.$NO_2C_6H_4$

gewinnen, die mit unterchloriger Säure außerordentlich explosive Dichlorderivate bilden; diese gehen bei Umsetzung mit Jodkalium, schon bei der Darstellung zum Teil, in Azoverbindungen über, die beim Erhitzen verpuffen.

XVIII R = C_6H_5
XIX R = p.$CH_3C_6H_4$
XX R = o.ClC_6H_4

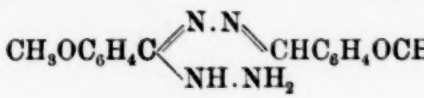
XXI R = C_6H_5
XXII R = p.$CH_3C_6H_5$
XXIII R = o.ClC_6H_4

Letztere enthalten zehn miteinander verknüpfte Stickstoffatome, von denen allerdings zweimal je 4 in einem Ring stehen; die längste offene Stickstoffkette stellt wohl immer noch das Tetraphenyloctazotrien von Wohl und Schiff[1]) dar.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (XVI) bzw. Amino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (XVII) führte zu o-Chlorphenyl-5-tetrazol bzw. p-Nitrophenyl-5-tetrazol.

XXIV R = o.ClC_6H_4
XXV R = p.$NO_2C_6H_4$

Anisal-anishydrazidazid[2]) (IX) wurde auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anisal-anishydrazonhydrazid

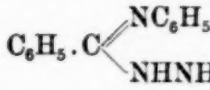


XXVI

[1]) Ber. **33**, 2749 (1901).
[2]) Ber. **55**, 1300 (1922).

gewonnen und ließ sich in den entsprechenden Tetrazolabkömmling umlagern (XIV).

Aus dem durch Umsetzung von wasserfreiem Hydrazin mit Benzanilidimidchlorid gewonnenen Benzanilidimidhydrazid



XXVII

wurde mit salpetriger Säure das bekannte Diphenyltetrazol erhalten.

Benzalbenzhydrazid-azid (VI)

R. Stollé und A. Netz[1]) haben bei längerem Erhitzen von Benzalbenzhydrazidchlorid mit Natriumazid Benzylidenamino-1-phenyl-5-tetrazol-1,2,3,4 erhalten. Benzalbenzhydrazidazid entsteht bei kürzerer Dauer des Erhitzens. Wurde die alkoholische Lösung von 18 g (75 MM) Benzalbenzhydrazidchlorid mit 5 g (75 MM) Natriumazid unter Rühren etwa 1 Stunde am Rückfluß gekocht, so schieden sich beim Erkalten des Filtrats in guter Ausbeute gelbe Nadeln ab, die, aus Aceton umkrystallisiert, bei 72° schmelzen und auch in den Eigenschaften mit dem von R. Stollé und F. Helwerth[2]) aus Benzalbenzenyl-hydrazon-hydrazid und salpetriger Säure erhaltenen Präparat übereinstimmten.

0,1094 g Subst.: 27,0 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{14}H_{11}N_5$ Ber. N 28,11 Gef. N 28,02

Diacetylamino-1-phenyl-5-tetrazol

Amino-1-phenyl-5-tetrazol[3]) wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die eingeengte Lösung schied nach einiger Zeit bräunliche Krystalle ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Große, farblose Blättchen vom Schmp. 90°.

[1]) Ber. **55**, 1297 (1922).

[2]) Ber. **47**, 1132 (1914).

[3]) Durch Spaltung der Benzylidenverbindung mit Salzsäure gewonnen, vgl. Ber. **47**, 1140 (1914); **55**, 1297 (1922).

0,2204 g Subst.: 0,4288 g CO_2, 0,0830 g H_2O. — 0,2749 g Subst.: 66,5 ccm N (13°, 754 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_5$	Ber. C 53,87	H 4,48	N 28,60
	Gef. „ 53,07	„ 4,21	„ 28,22

Wenig in Äther, sehr leicht in Benzol löslich.

Amino-1-phenyl-5-tetrazol liefert in alkoholischer Lösung, mit alkoholischer $AgNO_3$-Lösung versetzt, auf vorsichtigen Zusatz von alkoholischem NH_3 einen flockigen Niederschlag der im Überschuß des letzteren und in HNO_3 löslich ist.

Isopropylidenamino-1-phenyl-5-tetrazol

Eine Lösung von Amino-1-phenyl-5-tetrazol in Aceton hinterließ, nach mehrtägigem Stehen eingedunstet, einen öligen bald zu einer krystallinischen Masse erstarrenden Rückstand. Aus Petroläther große, farblose Nadeln vom Schmp. 66°.

0,0913 g Subst.: 0,1996 g CO_2, 0,049 g H_2O. — 0,1150 g Subst.: 35,8 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{10}H_{11}N_5$	Ber. C 59,70	H 5,40	N 34,82
	Gef. „ 59,60	„ 5,20	„ 35,07

Wenig in heißem Wasser, leicht, schon in der Kälte, in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol, mäßig in heißem, kaum in kaltem Petroläther löslich.

Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazol (XVIII)

Etwa 5 g feingepulvertes Amino-1-phenyl-5-tetrazol, in 800 ccm einer nach A. Wohl und H. Schweitzer[1]) durch Einleiten von Chlorgas in Bicarbonatlösung hergestellten Lösung von unterchloriger Säure aufgeschlämmt, färbten sich während mehrtägigen Stehens im Eisschrank nach und nach gelb. Eine Probe der vorübergehend klebrigen, zuletzt jedoch körnigen Masse explodierte beim Streichen auf einen Tonscherben mit solcher Gewalt, daß die Unterlage zertrümmert und der Spatel verbogen wurde. Eine andere Probe des Reaktionsproduktes zerknisterte, unter Wasser zerrieben, in kleinen Explosionen. Auch schon beim Pressen auf dem Filter mit den Fingern trat gewöhnlich Explosion ein.

---

[1]) Ber. **40**, 92 (1904).

Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazol entsteht auch bei der Einwirkung von frischem Chlorwasser auf Amino-1-phenyl-5-tetrazol. Die Chlorverbindung geht schon beim Aufbewahren selbst in wäßriger unterchloriger Säure nach und nach unter Abspaltung von Chlor in Azo-1,1′-diphenyl-5,5′-tetrazol über. Sofort und vollständig verläuft diese Reaktion, wenn man vorsichtig die möglichst von anhaftender unterchloriger Säure befreite Substanz in wäßrige Jodkalilösung einträgt. Die Menge der so gewonnenen, vielleicht auch nicht ganz reinen Azoverbindung war stets größer als die Titration des abgeschiedenen Jods mit Thiosulfat erwarten ließ, so daß schon vorher ein Teil des Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazols in die Azoverbindung übergegangen sein konnte.

Bei der Einwirkung von Chlorgas auf Benzylidenamino-1-phenyl-5-tetrazol in feuchtem Tetrachlorkohlenstoff wurde nach Eindunsten desselben ein gelblicher zäher Rückstand erhalten, der auf dem Nickelspatel erhitzt, lebhaft verpuffte und vielleicht Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazol enthält.

Azo-1,1′-diphenyl-5,5′-tetrazol (XXI)

Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazol wurde zur Entfernung noch anhaftender unterchloriger Säure mit Eiswasser nachgewaschen und in 10 prozent. Lösung von Kaliumjodid eingetragen. Der ungelöste Anteil wurde nach Entfärbung der Flüssigkeit mit Thiosulfat behandelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und vorsichtig aus Aceton zur Trennung von beigemengtem Amino-1-phenyl-5-tetrazol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nädelchen, die bei 141° verpuffen, bei schnellem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen unter Zertrümmerung desselben mit scharfem Knall explodieren. Aus den acetonischen Mutterlaugen konnte beim Einengen Amino-1-phenyl-5-tetrazol in Form seiner Isopropylidenverbindung[1]) herausgearbeitet werden. Azo-1,1′-diphenyl-5,5′-tetrazol läßt sich auf Ton zerdrücken, wird aber durch Schlag zur Explosion gebracht. Es zerfällt beim Erhitzen in Eisessig, Benzol und Xylol unter Stickstoffentwicklung!

[1]) Vgl. S. 4.

p-Tolylal-p-tolylhydrazidchlorid (I)

Eine Lösung von 46 g (200 MM) p-Tolylaldazin in 900 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 35° im Verlauf von 48 Stunden mit überschüssigem Chlor (aus 32 g Kaliumpermanganat und 136 ccm konz. Salzsäure, D 1,188) behandelt. Die Lösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuum einen gelben Rückstand, der aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Gelbe Blättchen vom Schmp. 96°. Ausbeute fast quantitativ.

0,2031 g Subst.: 18,9 ccm N (22°, 736 mm). — 0,1473 g Subst.: 0,0773 g AgCl.

$C_{16}H_{15}N_2Cl$	Ber. N 10,36	Cl 13,11
	Gef. „ 10,43	„ 12,98

Nicht in Wasser, leicht in Äther, Benzol, Alkohol und Petroläther löslich.

Bei dem Versuch im p-Tolylal-p-toluylhydrazid den Wasserstoff des Aldehydrestes mittels Chlor zu ersetzen, wurde das in feinen Nädelchen vom Schmp. 172° krystallisierende Di-p-tolyl-furodiazol[1]) erhalten.

p-Tolylalamino-1-p-tolyl-5-tetrazol (X)

Die Aufschlämmung von 43 g (160 MM) p-Tolylal-p-tolylhydrazidchlorid in 200 ccm 95 prozent. Alkohol wurde mit 12 g (180 MM) Natriumazid bei Siedehitze etwa 10 Stunden verrührt. Das beim Erkalten ausfallende Umsetzungsprodukt — weitere Mengen wurden durch Einengen der Mutterlauge gewonnen — wurde mit warmem Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Nädelchen, die bei 176° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen.

0,0901 g Subst.: 21,0 ccm N (26°, 772 mm).

$C_{16}H_{15}N_5$	Ber. N 25,27	Gef. N 26,18

Nicht in Wasser, mäßig in Äther und Alkohol löslich.

Amino-1-p-tolyl-5-tetrazol (XV)

p-Tolylalamino-1-p-tolyl-5-tetrazol wurde durch Erhitzen mit etwa 30 prozent. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom oder durch 30 stündiges Kochen mit Salzsäure im offenen Kolben

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 377 (1904).

gespalten. Das Filtrat schied beim Erkalten lange Nadeln ab, die bei 141° schmelzen und sich bei höherem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen.

2,018 mg Subst.: 0,689 ccm N (13°, 846 mm).

$C_8H_9N_5$ Ber. N 39,99 Gef. N 40,00

Löst sich schwer in der Kälte, mäßig in der Hitze in Wasser und verdünnten Säuren, mäßig in Äther, leicht in Alkohol und Aceton.

Die alkoholische Lösung liefert, mit alkoholischer $AgNO_3$-Lösung und wenig alkoholischem Ammoniak versetzt, einen im Überschuß des letzteren und in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat tritt Geruch nach Tolunitril auf.

Amino-1-p-tolyl-5-tetrazol liefert, in wäßriger Lösung mit Natriumnitrit und etwas Eisessig einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, beim Erkalten und Einengen des Filtrats p-Tolyl-5-tetrazol. Feine Nädelchen, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, die im Schrifttum[1]) angegebenen Eigenschaften und den Schmp. 248° zeigten.

Eine geschmolzene Probe verpuffte bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung.[2])

Dichloramino-1-p-tolyl-5-tetrazol (XIX) und Azo-1,1'-di-(p-tolyl-5-tetrazol (XXII)

Etwa 5 g Amino-1-p-tolyl-5-tetrazol in feiner Verteilung wurde mit 600 ccm einer wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure bei Zimmertemperatur behandelt. Das zunächst klebrige Einwirkungsprodukt wurde im Verlauf von 2 Tagen fest und stellte, abgesaugt und mit Wasser gewaschen, eine körnige, gelbgefärbte Masse dar. Beim Abstreichen einer Probe auf Ton trat heftige Detonation unter Zerschmetterung des Tonscherbens ein. Der Rest des noch feuchten Dichlorderivates wurde in kleineren Mengen in Jodkaliumlösung eingetragen. Die von dem ausgeschiedenen Jod durch Zersetzung mit Thiosulfatlösung befreite Azoverbindung krystallisiert aus Aceton

[1]) Ber. 27, 3278 (1894); Ann. Chem. 298, 8, 105 (1897).

[2]) Vgl. dazu das Verhalten des Phenyl-5-tetrazols, Ann. Chem. 263, 103 (1891).

in feinen, blaßgelben Nädelchen, die sich zwar auf Ton verreiben lassen, aber beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhren dieses unter scharfem Knall zerschmettern. Auch durch Schlag tritt heftige Detonation ein.

0,0792 g Subst.: 28,55 ccm N (22°, 794 mm).

$C_{16}H_{14}N_{10}$ Ber. N 40,46 Gef. N 40,01

Nicht in Wasser, kaum in Methanol und Aceton, nur unter Zersetzung in Benzol löslich. Beim Verkochen in Eisessig konnte aus dem Rückstande p-Tolyltetrazol herausgearbeitet werden.

Verschiedene Proben von Dichloramino-1-p-tolyl-5-tetrazol erwiesen sich als ziemlich rein, indem die jeweils gefundene Menge der Azoverbindung mit der aus der abgeschiedenen Menge Jod berechneten fast übereinstimmten.

o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid (II)

Die Lösung von 30 g (110 MM) o-Chlorbenzalazin[1]) in 750 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff wurde mit einem langsamen Strom überschüssigen Chlors (aus 38 g Kaliumpermanganat und 165 ccm konz. Salzsäure bereitet) bei 50° behandelt. Der beim Eindunsten der Lösung verbleibende Rückstand stellte, aus Aceton umkrystallisiert, gelbstichige Täfelchen vom Schmp. 77° dar.

0,2059 g Subst.: 0,2819 g AgCl. — 0,2957 g Subst.: 23,9 ccm N (27°, 751 mm).

$C_{14}H_9N_2Cl_3$ Ber. Cl 34,19 N 8,99
Gef. „ 33,87 „ 8,79

Sehr leicht in der Hitze in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff löslich.

o-Chlorbenzalamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (XI)

Die Lösung von 30 g (100 MM) o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid in 500 ccm absolutem Alkohol wurde 5 Stunden mit etwa 10 g Natriumazid bei Siedehitze verrührt. Die sich beim Abkühlen des Filtrats abscheidende filzige Masse wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine

[1] Ber. 34, 849 (1901).

fadenförmige Kryställchen, die bei 140° schmelzen und sich bei höherem Erhitzen unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. Ausbeute quantitativ.

0,1318 g Subst.: 26,0 ccm N (20°, 7,45 mm).

$C_{14}H_9N_5Cl_2$ Ber. N 22,01 Gef. N 22,00

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Aceton und heißem Alkohol löslich. o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid setzt sich in acetonischer Lösung auch bei 10 stündigem Rühren mit Natriumazid nicht um, so daß es nicht gelang, das als Zwischenprodukt anzunehmende o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidazid zu fassen.

Chlor wirkt, auch in Gegenwart von Jod, auf eine Lösung von o-Chlorbenzalamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 50° nicht ein. Ebensowenig gelang es unter Anwendung wäßriger unterchloriger Säure das Wasserstoffatom des Aldehydrestes durch Chlor zu ersetzen.

Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (XVI)

10 g o-Chlorbenzalamino-1-phenyl-5-tetrazol, mit etwas Alkohol angefeuchtet, wurde mit konz. Salzsäure etwa 10 Stunden im offenen Kolben erhitzt. Die sich beim Erkalten abscheidenden großblättrigen Krystalle — weitere Mengen wurden beim Einengen der Mutterlauge erhalten — wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 173°, bei höherem Erhitzen tritt nach und nach lebhafter werdende Gasentwicklung ein.

0,0710 g Subst.: 21,7 ccm N (17°, 759 mm).

$C_7H_6N_5Cl$ Ber. N 35,80 Gef. N 35,44

Kaum in kaltem, schwer in heißem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, mäßig in der Hitze in Alkohol und Toluol, leicht in heißem Aceton löslich.

Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol ist auch in der Hitze gegen 2n-Natronlauge beständig. Beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung tritt Nitrilgeruch auf. Die Lösung in warmer Salzsäure liefert beim Schütteln mit o-Chlorbenzaldehyd o-Chlorbenzalamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol. Amino-1-chlorphenyl-5-tetrazol liefert in alkoholischer Lösung mit alkoholischem $AgNO_3$ und vorsichtig mit alkoholischem Ammoniak

versetzt, einen flockigen, im Überschuß des letzteren und in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Diacetylamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol

wurde bei mehrstündigem Erwärmen von Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad gewonnen. Der beim Eindunsten der klaren Lösung im Vakuum verbleibende zähflüssige Rückstand erstarrte beim Reiben zu einer festen, weißen Masse, die aus Alkohol in Säulchen krystallisierte. Diese schmelzen bei 106°; bei weiterem Erhitzen tritt Gasentwicklung ein.

0,1136 g Subst.: 23,9 ccm N (11°, 754 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_5Cl$ Ber. N 25,04 Gef. N 24,76

Leicht in Äther und heißem Alkohol löslich. Eine Probe der Diacetylverbindung, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, geht auf Zusatz von etwas Natronlauge, wohl unter Bildung einer Monoacetylverbindung, in Lösung und scheidet nach mehrtägigem Stehen Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol ab.

Dichloramino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (XX)

5 g Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol, mit wenig Alkohol befeuchtet, wurden mit 600 ccm einer wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure übergossen, wobei zunächst Verflüssigung eintrat. Das im Verlauf von einigen Stunden körnig erstarrte Produkt wurde abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen.

Dichloramino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol ist sehr explosiv und zerfällt schon beim Abstreichen auf Ton mit scharfem Knall unter Zertrümmerung des Tonscherbens und Verbiegen des Nickelspatels. Ebenso tritt beim Zusammendrücken zwischen Filtrierpapier mit der Hand lebhafter Zerfall ein. Dichloramino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol liefert auch in Gegenwart von unterchloriger Säure schon Azo-1,1′-o-chlorphenyl-5,5′-tetrazol.

Azo-1,1′-o-chlorphenyl-5,5′-tetrazol (XXIII)

wurde durch Eintragen von Dichloramino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol in eine Jodkaliumlösung gewonnen. Die Azoverbindung wurde nach Zusatz von Thiosulfatlösung abgesaugt, mit

Wasser und heißem Aceton (zur Entfernung von etwa beigemengtem Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol) gewaschen und getrocknet. Weißes Krystallpulver, das bei 122° explodiert. Auch durch Schlag tritt Detonation ein. Kaum löslich in den gebräuchlichen Mitteln; aus der Lösung in kalter Schwefelsäure wird die Azoverbindung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Eine Probe, in trocknem Xylol verkocht, schied nach Abspaltung von nicht ganz $^3/_5$ der Gesamtstickstoffmenge einen noch stickstoffhaltigen Körper ab, der bei 112° u. Zers. und Braunfärbung schmilzt. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

o-Chlorphenyl-5-tetrazol (XXIV)

5 g Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol, aus Alkohol mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, wurde mit einer wäßrigen Lösung von 10 g Natriumnitrit und nach und nach mit 30 ccm konz. Salzsäure versetzt, dann mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Ausscheidung wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert; weitere Mengen wurden durch Ausziehen des zur Trockne gedampften Filtrats mit Alkohol gewonnen. Feine Nädelchen, die bei 177° u. Zers. schmelzen. Eine Probe, geschmolzen und dann rasch weiter erhitzt, verpuffte unter Feuererscheinung.

0,0904 g Subst.: 24,9 ccm N (17°, 740 mm).

$C_7H_5N_4Cl$ Ber. N 31,05 Gef. N 31,05

Spurenweise in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Löst sich in Soda und Alkalien, nicht in Säuren. Die Lösung in wäßrigem Ammoniak gibt auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weißen, in überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlag.

p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidchlorid (III)

Eine Aufschlämmung von 20 g (70 MM) gut getrocknetem und fein zerriebenem Di-p-nitrobenzalazins[1]) in 300 ccm Pentachloräthan wurde nach Zusatz von etwas Jod mit einem lebhaften Strom trocknen Chlorgases behandelt bis alles Azin in Lösung gegangen war. Der beim Eindampfen der gelben Lö-

[1]) Ber. **33**, 2465 (1900).

sung im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Äther behandelt und aus Essigester umkrystallisiert. Gelbe Nädelchen vom Schmp. 164°.

0,1572 g Subst.: 22,4 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{14}H_9O_4N_4Cl$ Ber. N 16,84 Gef. N 16,56

Nicht in Wasser, schwer in Äther und auch heißem Alkohol, gut in der Hitze in Aceton und Essigester löslich.

p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidazid (VII)

Eine Aufschlämmung von 15 g (50 MM) p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidchlorid in 400 ccm Alkohol wurde mit 5 g (75 MM) Natriumazid einige Zeit bei 80° verrührt, wobei der Kolbeninhalt bald zu einer dicken breiigen Masse erstarrte. Diese wurde abgesaugt, mit wenig heißem Alkohol gewaschen und mit heißem Wasser von Chlornatrium und überschüssigem Natriumazid befreit, dann aus Aceton umkrystallisiert. Es wurde so ein Gemisch von feinen gelben Nädelchen des Azids und farblosen größeren Prismen des Tetrazols erhalten. Die Mengen wechseln je nach der Lebhaftigkeit und der Dauer des Erhitzens. Reines Azid wurde dann durch vorsichtiges Umkrystallisieren kleinerer Mengen aus Aceton unter Vermeidung längeren Erhitzens gewonnen. Feine Nädelchen, die auf dem Filter verfilzen. Sie schmelzen bei 244° unter Braunfärbung und lebhafter Zersetzung.

0,0888 g Subst.: 23,0 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_9O_4N_7$ Ber. N 28,92 Gef. N 29,15

Nicht in Wasser und Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton und Essigester löslich.

p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidazid verwandelt sich beim Kochen mit Aceton und Alkohol langsam, schnell bei Anwendung höher siedender Lösungsmittel, wie Eisessig, Amylalkohol und Xylol in p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol.

p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (XII)

wurde durch Erhitzen von p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidazid in Eisessig am Rückflußkühler oder durch Verrühren von

p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidchlorid mit Natriumazid in siedendem Amylalkohol gewonnen. Schwach gelbliches Krystallpulver, das bei 261° unter lebhafter Zersetzung und Braunfärbung schmilzt.

0,0827 g Subst.: 20,8 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{14}H_9O_4N_7$ Ber. 28,92 Gef. N 28,67

Nicht in Äther, kaum in heißem Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in der Hitze in Eisessig löslich.

Amino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (XVII)

Die Lösung von 6 g p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol in 100 ccm konz. Schwefelsäure wurde zur Erzielung feinster Verteilung in Wasser gegossen. Durch diese Aufschlämmung wurde unter Erwärmen Wasserdampf geleitet, so daß die Schwefelsäure auf einer Stärke von 30—40% gehalten wurde. Nach 50stündiger Versuchsdauer war nur etwa ein Drittel des Kondensationsproduktes gespalten. Der mit warmem Wasser versetzte und filtrierte Kolbeninhalt hinterließ 4 g ungelöstes p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol. Das Filtrat wurde eingedampft. Der abgeschiedene Krystallbrei durch Waschen mit kaltem Wasser von Ammonsulfat befreit und der ungelöst bleibende, graubraune Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Lange farblose Nadeln vom Schmp. 154°.

1,978 mg Subst.: 0,678 ccm N (18°, 761 mm).

$C_7H_6O_2N_6$ Ber. N 40,77 Gef. N 40,26

Mäßig in heißem Wasser und Äther, leicht in Alkohol löslich. Liefert, in alkoholischer Lösung mit alkoholischem $AgNO_3$ und wenig alkoholischem Ammoniak versetzt, einen im Überschuß des letzteren und in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Die Spaltung des p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazols durch Kochen mit Salzsäure im offenen Kolben verlief so langsam, daß nach 60stündigem Erhitzen bei Anwendung einer größeren Menge nur etwa 1 g zersetzt war.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wäßrige Lösung vom Amino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol wurden lange,

feine Nädelchen vom Schmp. 222° gewonnen, die in Soda löslich sind und wohl p-Nitrophenyl-5-tetrazol darstellen. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, wenig in Äther, leicht in Alkohol löslich. Das gleiche Produkt wurde bei mehrstündigem Kochen von p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol mit einer Calciumhypochloritlösung am Rückflußkühler erhalten, wobei nach und nach Lösung eintrat. Das von den Verunreinigungen getrennte Filtrat wurde angesäuert, die Ausscheidung wurde durch Waschen mit Äther von p-Nitrobenzoesäure befreit und wiederholt aus Wasser umkrystallisiert.

Benzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol

wurde durch Schütteln der bei der Spaltung von p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol gewonnenen schwefelsauren Mutterlaugen mit Benzaldehyd gewonnen. Das weiße Kondensationsprodukt schmilzt, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 240°.

0,1024 g Subst.: 26,3 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_6$ Ber. 23,57 Gef. 23,42

Nicht in Wasser, schwer in Äther und heißem Alkohol, mäßig in Eisessig löslich.

m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidchlorid (IV)

Die Aufschlämmung von 10 g (34 MM) m-Nitrobenzalazin[1]) in 200 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff wurde nach Zusatz von etwas Jod bei 60—70° 1 Stunde lang mit Chlor in lebhaftem Strom behandelt. Der nach Eindunsten des Filtrats unter vermindertem Druck verbleibende Rückstand wurde mit Äther gewaschen und aus Essigester umkrystallisiert. Etwas gelbstichige Nädelchen vom Schmp. 144°.

0,1856 g Subst.: 28,2 ccm N (20°, 748 mm). — 0,2289 g Subst.: 0,0989 g AgCl.

$C_{14}H_9O_4N_4Cl$	Ber. N 16,85	Cl 10,69
	Gef. „ 17,01	„ 10,74

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, besser in heißem Alkohol, ziemlich leicht in der Hitze in Essigester und Aceton löslich.

[1]) Ber. 33, 2462 (1900).

m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidazid (VIII)

Die Lösung von 10 g m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidchlorid in Aceton wurde mit der 3 fachen Menge Alkohol versetzt, wobei die Lösung klar blieb, und mit 2,5 g Natriumazid bei 80° verrührt. Der im Verlauf von etwa einer halben Stunde ausgefallene Niederschlag stellte, aus Essigester umkrystallisiert, gelbe Nädelchen dar, die bei 134° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen.

0,0912 g Subst.: 23,5 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{14}H_9O_4N_7$ Ber. N 28,92 Gef. N 29,10

Nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol, ziemlich in heißem Aceton und Essigester löslich.

m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidazid lagert sich beim Kochen mit Alkohol und Essigester langsam, schneller beim Kochen mit Eisessig in m-Nitrobenzalamino-1-m-nitrophenyl-5-tetrazol um, so daß dieses sowohl aus den alkoholischen wie aus den acetonischen Mutterlaugen nach dem Eindunsten erhalten wurde.

m-Nitrobenzalamino-1-m-nitrophenyl-5-tetrazol (XIII)

wurde durch Kochen von m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidazid in Eisessig, wobei Entfärbung eintrat, gewonnen. Aus Essigester weißes Krystallpulver, das bei 185° unter Gasentwicklung schmilzt.

0,1820 g Subst.: 47,4 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{14}H_9O_4N_7$ Ber. N 28,92 Gef. N 28,55

Nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer in Alkohol, leicht in der Hitze in Aceton, Essigester und Eisessig löslich.

Anisal-anishydrazidchlorid (V)

wurde durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf eine Aufschlämmung von Anisaldazin in Tetrachlorkohlenstoff bei 40° gewonnen. Aus Benzol gelbstichiges Pulver, das nicht ganz scharf bei 150° schmilzt.

0,1464 g Subst.: 11,8 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$ Ber. N 9,26 Gef. N 9,17

Nicht in Wasser, ziemlich in der Hitze in Äther und Benzol, schwer in Alkohol löslich. Chlor wirkt auf Anisaldazin im Tetrachlorkohlenstoff bei Siedehitze unter Bildung von Anissäurenitril ein.

Anisal-anishydrazonhydrazid (XXVI)

Eine Lösung von Anisalanishydrazidchlorid in Benzol wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat etwa 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Ausscheidung wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Flache Nädelchen und Blättchen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei etwa 190—200° u. Zers. schmelzen.

0,2510 g Subst.: 42,2 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_4$ Ber. N 18,78 Gef. N 18,93

Nicht in Äther, schwer in Alkohol, Methanol und Essigester löslich, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung sofort in der Kälte. Die Lösung in Salzsäure scheidet nach und nach Dianisalanishydrazonhydrazid ab, während Anishydrazonhydrazid in Lösung bleibt.

Anisalanishydrazonhydrazid liefert bei vorsichtiger Einwirkung von salpetriger Säure das auch durch Umsetzung von Anisalanishydrazidchlorid mit Natriumazid entstehende Anisalanishydrazidazid (IX).[1]) Dieses läßt sich durch mehrstündiges Erwärmen in Äthylalkohol in Anisalamino-1-anisyl-5-tetrazol (XIV) umlagern.

Dianisal-anishydrazonhydrazid

Aquimolekulare Mengen Anisal-anishydrazonhydrazid und Anisaldehyd wurden in alkoholischer Aufschlämmung bis zur Lösung erhitzt. Das eingeengte Filtrat schied beim Erkalten spitze Nädelchen ab, die bei 149° schmelzen.

0,1288 g Subst.: 14,9 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{24}H_{24}O_3N_4$ Ber. N 13,46 Gef. N 13,33

Gut in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

---

[1]) Ber. **55**, 1300 (1922).

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak einen gelben, flockigen Niederschlag, der bei 145° schmilzt.

Benzanilidimidhydrazid (XXVII)

Eine Lösung von 4,3 g (20 MM) Benzanilidimidchlorid in 75 ccm trocknem Petroläther wurde unter Kühlung mit Kältemischung und starkem Rühren tropfenweise mit 3,8 g (120 MM) wasserfreiem Hydrazin versetzt. Die schwach gelb gefärbte Ausscheidung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit trocknem Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten im Exsiccator große schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 90°. Die Ausbeute war sehr schlecht.

2,590 mg Subst.: 0,444 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{13}H_{13}N_3$ Ber. N 19,90 Gef. N 19,62

Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen.

Der in Äther unlösliche Anteil des Reduktionsproduktes zeigte Schmelzpunkt und Eigenschaften des Triphenyltriazols.[1])

Das durch Kondensation mit Benzaldehyd erhaltene Benzalbenzyliden-hydrazon-anilid stimmte in Schmp. (126°) und Eigenschaften mit dem von R. Stollé und Fr. Helwerth aus Benzalbenzhydrazidchlorid mit überschüssigem Anilin gewonnenen Präparaten überein.

Die Lösung von Benzanilidimidhydrazid in eiskalter verdünnter Salzsäure liefert, tropfenweise mit einer eiskalten Lösung von Kaliumnitrit versetzt, einen Niederschlag von Diphenyltetrazol vom Schmp. 145°.[2])

Bei dem Versuch in Benzoyl-phenylhydrazidchlorid das Halogen bei Einwirkung von Hydrazinhydrat durch Hydrazin zu ersetzen, konnte nur Anilidodiphenylpyrrodiazol vom Schmelzpunkt 263° herausgearbeitet werden.[3])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **89**, 310 (1914).

[2]) Ber. **42**, 2342, 3359 (1909); **43**, 2913 (1910); **47**, 1134 (1914); **64**, 1155 (1931); C. **1929**, I, 2587.

[3]) Dies. Journ. [2] **75**, 427 (1906).

Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Chemie in Leningrad

Über die Konstitution des Tribromphenolbroms und analoger Verbindungen

Von **J. Ssuknewitsch** und **S. Budnitzky**

(Eingegangen am 6. Juni 1933)

Bei Einwirkung von Bromwasser auf Tribromphenol erhält man, wie bekannt, ein verhältnismäßig wenig stabiles Tribromphenolbrom[1]), das bei Einwirkung solcher Reduktionsmittel wie schweflige Säure und Jodwasserstoffsäure mit Leichtigkeit Brom abspaltet und mit Anilin Tribromphenol und Tribromanilin liefert.[2])

Gegenwärtig wird nach Thiele[3]) dem Tribromphenolbrom allgemein die Struktur I des 2,4,6-Tribromcyclohexadien-(1,4)-ons-(3) zugeschrieben, ebenso wie dem Trichlorphenolchlor[4]), Tetra- und Pentachlorphenolchlor[5]), den Produkten der Bromwassereinwirkung auf Kresole[6]), Naphthole[7]) usw.

Anderseits liegt die Vorstellung nahe, daß z. B. Tribromphenolbrom ein Phenoläther der unterbromigen Säure ist (II), um so mehr, als ähnliche Alkylhypobromite und Hypochlorite wohl bekannt sind und bei der Chlorierung des Alkohols[8]) oder der Darstellung von Chloroform, durch Einwirkung von Calciumhypochlorit auf verschiedene Alkohole[9]) zweifellos eine

---

[1]) Benedikt, Ann. Chem. **199**, 129 (1879).

[2]) Benedikt, Ber. **12**, 1006 (1879). [3]) Ber. **33**, 673 (1900).

[4]) Benedikt, Monatsh. Chem. **4**, 233 (1883).

[5]) Benedikt, Monatsh. Chem. **1**, 361 (1880).

[6]) Autenrieth, Beuttel, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **248**, 116, 124 (1910).

[7]) Zincke, Ber. **21**, 3384, 3540 (1888).

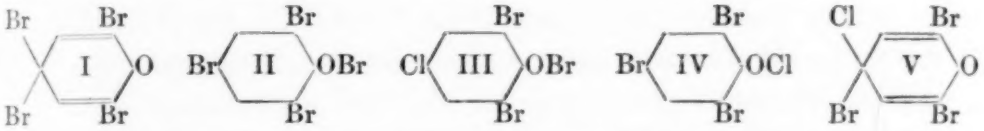
[8]) Chattaway, Journ. chem. Soc., London **125**, 1097 (1924).

[9]) Ssuknewitsch, Tschilingarjan, J. Obstchej Chimiji (russ.) **2**, 783 (1932).

große Rolle spielen. Die Reaktionen der Alkylhypochlorite sind denen des Tribromphenolbroms vollkommen ähnlich. So ergibt z. B. die Einwirkung von Äthylalkohol auf letzteres neben Tribromphenol auch Paraldehyd; ebenso liefert das Hypochlorit des Trimethylcarbinols mit Äthylalkohol Trimethylcarbinol und Paraldehyd. Hierbei erfolgt vermutlich teilweise Bildung des Äthylhypochlorits, das weiter der Zerlegung in Chlorwasserstoff und Acetaldehyd unterliegt. Tatsächlich kann man beim Destillieren des Alkohols, z. B. mit Trichlorphenolchlor, im Destillat Äthylhypochlorit nachweisen. Tribromphenolbrom, ebenso wie die Alkylhypobromite liefern mit Anilin Tribromanilin.

Diese Anschauungen hatten uns dazu bewogen, die Frage der Struktur des Tribromphenolbroms und der analogen Bromide und Chloride der Trihaloidphenole näher zu untersuchen.

Zu diesem Zweck stellten wir das noch nicht beschriebene 2,6-Dibrom-4-chlor-phenolbromid (III) sowie das 2,4,6-Tribromphenolchlorid (IV) her, die nach Thiele vollkommen identisch und die Struktur (V) besitzend, sein sollten.



Dabei erwies sich aber, daß zwei Substanzen erhalten wurden, die verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besaßen.

Das Hypobromit des 2,6-Dibrom-4-chlorphenols stellten wir durch Einwirkung von Bromwasser auf fein verteiltes 2,6-Dibrom-4-chlorphenol in Wasser dar. Nach Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt man gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 94° schmolzen.

Die Einwirkung von Anilin auf eine Chloroformlösung dieser Substanz lieferte 2,6-Dibrom-4-chlorphenol und Tribromanilin; beim Kochen der Substanz mit Äthylalkohol erhielt man dementsprechend 2,6-Dibrom-4-chlorphenol, Paraldehyd und Bromwasserstoff.

Vollkommen analog verlief die Darstellung des Hypochlorits des Tribromphenols durch Einwirkung von Chlorwasser auf Tribromphenol. Aus Chloroform krystallisiert die Substanz in

gelben Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 115—116°. Bei Einwirkung von Anilin auf eine Chloroformlösung dieser Substanz erhielt man Tribromphenol und Trichloranilin. Mit Äthylalkohol bildeten sich entsprechend Tribromphenol und Chlorwasserstoff.

Folglich ist die erste Substanz das Hypobromit des 2,6-Dibrom-4-chlorphenols, das Brom abspaltet und die zweite das chlorabspaltende Hypochlorit des Tribromphenols, während wir nach Thiele eine Substanz des 2,4,6-Tribrom-4-chlorhexadienon erwarten müßten, die in beiden Fällen irgend ein Haloid abspalten müßte.

Die Struktur analoger Naphthalinderivate haben wir nicht studiert, da sich das nächste Ziel dieser Arbeit zur weiteren Aufklärung der Rolle der Arylhypochloriten und -hypobromiten im Mechanismus der Phenolenhaloidierung gestaltete.

Beschreibung der Versuche

Hypobromit des 2,6-Dibrom-4-chlorphenol

15 g 2,6-Dibrom-4-chlorphenol wurden in fein verteiltem Zustande (durch Ausfällen entsprechender Kaliumphenolaten mittels Salzsäure gewonnen) mit 500 ccm Bromwasser, das 8 g Brom enthielt, versetzt. Nach 3 stündigem Stehen, unter öfterem Rühren, wurde der Niederschlag auf einem Schottschen Trichter abgesaugt, in Chloroform aufgelöst, dann in einem Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mittels Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum in einem Kolben eingedampft.

Zur Steigerung der Ausbeute empfiehlt es sich, die Operation möglichst schnell und bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen. Die eingedampfte Lösung wurde mit Eis abgekühlt, die ausgefallenen Krystalle auf dem Schottschen Trichter abgesaugt und aus Chloroform umkrystallisiert. Das gereinigte Hypobromit des 2,6-Dibrom-4-chlorphenol war ziemlich stabil; seine gelben Nadeln schmolzen unter Zersetzung bei 94°.

Bestimmung von aktivem Brom mittels Hyposulfit oder arseniger Säure

0,1504 g Subst.: Gef. Br 0,0318.

$(C_6H_2Br_2ClOBr)$ Ber. Br 0,0329

Abspaltung von aktivem Brom mittels Anilin

4 g frisch umkrystallisiertes Hypobromit des 2,6-Dibrom-4-chlorphenols wurden in Chloroform aufgelöst, mit einer Chloroformlösung von etwa 0,5 g Anilin versetzt und die Lösung nach einer Stunde erhitzt. Nach dem Verschwinden der Reaktion auf aktives Brom mit Kaliumjodid wurde die Chloroformlösung mit verdünnter Salzlösung versetzt und geschüttelt. Der salzsaure Extrakt wurde mit frischem Chloroform extrahiert, dann bis zur Entfernung des Chloroforms gekocht und schließlich mit Kalilauge allmählich versetzt. Der weiße Niederschlag ergab nach Umkrystallisierung aus Ligroin lange Nadeln von 2,4,6-Tribromanilin, Schmp. 119°.

Die Chloroformlösung wurde mit Kalilauge gewaschen. Aus der Lauge fällt Säure einen weißen Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert bei 88—89° schmilzt: 2,6-Dibrom-4-chlorphenol.

Die Reaktion mit Anilin kann auch in alkoholischer Lösung verlaufen.

Abspaltung vom aktiven Brom mittels Äthylalkohol

In einem kleinen Würzschen Kolben wurden 3 g des Hypobromits mit 5 g Äthylalkohol versetzt und aus der Mischung $^2/_3$ der ursprünglichen Alkoholmenge auf einem Sandbade abdestilliert. Das Destillat wurde in einem Probierglas, das mit einer wäßrigen Lösung von halogenfreiem Natriumcarbonat beschickt war, aufgefangen, sodann zur Trockne verdampft und vorsichtig erhitzt. Im trocknen Rückstand wurde das Halogen qualitativ bestimmt; es war Brom.

Aus dem alkoholischen Rückstand im Kolben wurde nach Umkrystallisieren aus Alkohol eine Substanz vom Schmelzpunkt des 2,6-Dibrom-4-chlorphenols erhalten.

Hypochlorit des 2,4,6-Tribromphenol und Abspaltung von aktivem Chlor daraus

40 g fein verteiltes Tribromphenol wurden mit von 5 Liter gesättigten Chlorwassers behandelt. Nach 4 Stunden wurde der Rückstand abgesaugt und wie oben beschrieben weiter behandelt.

Das Hypochlorit des 2,4,6-Tribromphenols bildet nadelförmige Krystalle (Schmp. 115—116°). Die Substanz war bedeutend stabiler als das Hypobromit des Tribromphenols oder das des von uns beschriebenen 2,6-Dibrom-4-chlorphenols.

0,4200 g Subst.: Gef. Cl 0,0402.

($C_6H_2Br_3OCl$) Ber. Cl 0,0408

Die Umsetzung mit Anilin lieferte 2,4,6-Tribromphenol (Schmp. 94°) und 2,4,6-Trichloranilin (Schmp. 78°).

Erwärmen mit Alkohol gab 2,4,6-Tribromphenol, wobei Chlor und auch Spuren von Brom qualitativ bestimmt wurden.

Es ist darauf hinzuweisen, daß die Schmelzpunkte des Hypochlorits des 2,4,6-Tribromphenols und dessen Isomeren, des Hypobromits des 2,6-Dibrom-4-chlorphenols, besonders des letzteren, nicht mit allzu großer Genauigkeit bestimmt werden können, da vermöge der Dauer der Operationen eine mehr oder minder starke Zersetzung jener Substanzen eintritt.

Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der früheren Technischen Hochschule in Moskau

Über Arsenderivate organischer Sulfide

I. Mitteilung:

Sekundäre Phenyl-(β-alkyl-sulfid)-arsonsäuren des Typus $RAs\langle^{O}_{OH}\cdot C_2H_4S.R'$ und deren Derivate

Von **S. M. Scherlin** und **A. I. Jakubowitsch**

(Eingegangen am 2. Mai 1933)

In den bisher durchgeführten Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Arsenverbindungen fehlt das Studium arsenhaltiger Dialkyl- und Arylalkylsulfide; als das einzige bisher beschriebene fettaromatische Sulfonderivat dieses Typus ist zu nennen die von Barber[1]) kurz beschriebene Methylphenyl-sulfon-p-arsonsäure. Außerdem ist hier die zu den aromatischen Arsen-Sulfidderivaten gehörige Diphenyl-sulfido-arsonsäure anzuführen, die von Roberts und Turner[2]) beschrieben wurde. Damit ist aber auch die Zahl der bekannten Arsenderivate organischer Sulfide erschöpft. Uns erschien es nun nicht uninteressant, Verbindungen dieser Art herzustellen und ihre Eigenschaften zu studieren.

Die von uns benutzte Darstellungsweise besteht darin, daß Monobromderivate der Sulfide mit alkoholisch-wäßrigen Lösungen von Natriumsalzen der Arsinsäuren umgesetzt wurden. Die als Ausgangsmaterial notwendigen Hydroxylderivate wurden aus den Kaliumverbindungen der Mercaptide durch Umsetzung mit Äthylenchlorhydrin erhalten. Unter ihnen verdient das bisher noch unbekannte Isoamyl-β-oxyäthyl-sulfid erwähnt zu

[1]) Journ. chem. Soc., London **138**, 2047 (1930).
[2]) Journ. chem. Soc., London **129**, 1207 (1926).

werden, das eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit darstellt, ferner das von Kirner und Richter[1]) als Flüssigkeit beschriebene Phenyl-β-oxyäthyl-sulfid, welches aber in reinem Zustand in Form von farblosen, bei 11,5° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Durch Behandlung der Hydroxylverbindungen mit Phosphortribromid wurden die bisher noch nicht beschriebenen bromierten Sulfide gewonnen, nämlich das Isoamyl-, das Phenyl- und das Äthyl-β-bromäthyl-sulfid. Diese Verbindungen sind ölige, wenig stabile Flüssigkeiten, die bei der Destillation eine geringe Zersetzung erleiden und sich beim Aufbewahren unter Trübung zersetzen. Im besonderen kommt es beim Stehenlassen von Äthyl-β-bromäthyl-sulfid zur Ausscheidung einer farblosen, krystallinen Substanz, die wir aber nicht näher untersucht haben.

Bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Sulfide, die in β-Stellung Brom enthalten, konnte die Bildung der erwarteten Säuren nicht festgestellt werden, dagegen führten die Salze der Aryl- und Alkylarsinsäuren zur Bildung von Arsonsäuren des Typus A.

$$\text{A.}\quad RSC_2H_4Br \xrightarrow{R'As(ONa)_2} RAs\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown ONa\end{matrix} . C_2H_4SR'$$

Wenn diese Substanzen auch nur geringe Mengen von Halogenwasserstoffsäure enthalten, so stellen sie dicke Öle dar; in dieser Form erhielten wir sie gewöhnlich aus dem Reaktionsgemisch. Um die so erhaltene Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure in krystallinischer Form zu erhalten, wurde sie in alkoholischer Lösung mit Kaliumcarbonat in der Kälte behandelt. Dabei wird ein großer Teil der vorhandenen Halogenwasserstoffsäure neutralisiert und der Alkohol getrocknet, wodurch die Säure (I) krystallisiert erhalten werden kann. Natürlich ist eine derartige Aufarbeitung mit einigem Materialverlust verbunden.

$$\text{I}\quad C_6H_5AsO_2H.C_2H_4SC_2H_5 \qquad \text{II}\quad C_6H_5AsO_2H.C_2H_4SC_6H_5$$

Die zweite von uns erhaltene Säure, die Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfid)-arsonsäure (II), ließ sich dagegen nur über das Calciumsalz in reinem Zustand gewinnen. Die angeführten

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3413 (1929).

Verbindungen stellen in reinem Zustand stabile, farblose, ziemlich tief schmelzende, krystalline Substanzen dar, die unter der Einwirkung von Salzsäure in nicht krystallisierende Öle übergeführt werden. Diese Eigenschaft der Sulfide der Arsonsäuren hängt augenscheinlich damit zusammen, daß es zur Bildung unlöslicher salzartiger Verbindungen mit der Salzsäure kommt. Die Schwierigkeiten in der Reindarstellung der beschriebenen Verbindungen führten uns dazu, die Herstellung von Derivaten zu versuchen. Wurde das nach Ablauf der Reaktion erhaltene Öl mit einem Überschuß von Perhydrol behandelt, so gelingt es, die Sulfone vom Typus B zu erhalten, die leicht in krystallinem Zustand zu gewinnen sind.

$$\text{B.}\quad RAsO_2H.C_2H_4SR' \xrightarrow{+O_2} RAsO_2H.C_2H_4SO_2R'$$

Auf diese Art wurden folgende Sulfon-Arsonsäuren erhalten: Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure (III), Phenyl-(β-äthyl-isoamyl-sulfon)-arsonsäure (IV), Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure (V) und Äthyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure (VI).

III $C_6H_5AsO_2H.C_2H_4SO_2C_2H_5$ IV $C_6H_5AsO_2H.C_2H_4SO_2.C_5H_{11}$

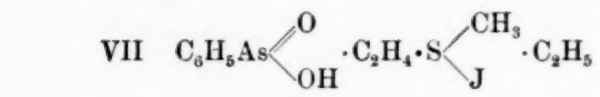
V $C_6H_5AsO_2H.C_2H_4SO_2C_6H_5$ VI $C_2H_5AsO_2H.C_2H_4SO_2.C_2H_5$

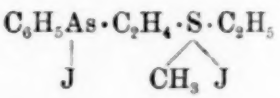
Diese Verbindungen sind farblose, sehr gut krystallisierende Substanzen, die in Wasser, Alkohol und Salzsäure löslich sind. Bemerkenswert ist die große Widerstandsfähigkeit der Sulfonarsonsäuren gegen Oxydationsmittel; so bleibt die Säure (III) unverändert, wenn man sie mit siedender Salpetersäure (d = 1,42) behandelt und die Salpetersäure dann auf dem Wasserbad abdampft. Die Einwirkung von Permanganat auf die essigsaure Lösung der Säure (III) führt nur zu einer teilweisen Zerstörung der Substanz, denn ein Teil läßt sich in unveränderter Form wiedergewinnen.

Zu unterstreichen ist die außerordentliche Leichtigkeit, mit der der Sulfidschwefel zum Sulfon zu oxydieren ist, ein Vorgang, der schon bei der Behandlung der Sulfidverbindungen mit verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösungen zu beobachten ist. Um z. B. die Säure (I) zum Sulfoxydderivat zu oxydieren, wurde sie in der Kälte mit einem Überschuß von 1,5 oder 3% Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt. Man erhält dabei ein gut krystallisierendes Produkt, das aber nicht das erwartete Sulfoxyd,

$C_6H_5AsO_2HC_2H_4SOC_2H_5$, darstellt, sondern die Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure (III). Eine ähnliche Oxydierung der Säure (II) mit 10% Wasserstoffsuperoxydlösung führt zur entsprechenden Sulfonarsonsäure (V).

Berücksichtigt man diese Feststellungen, so erschiene es interessant, den von S. Krischna und R. Krischna[1]) beschriebenen Fall näher zu untersuchen, in dem die Oxydation des p,p'-Dimercapto-arsenobenzols $(HSC_6H_4As-)_2$ mittels Wasserstoffsuperoxydlösung zur Bildung von p-Mercapto-phenyl-arsonsäure führt, was auf eine auffallende Unempfindlichkeit der Mercaptogruppe gegen Oxydationsmittel hinweist. Versuche, die Sulfoxydderivate durch Einwirkung von Brom auf die Sulfidverbindungen nach der Methode von Zinke und Trohneberg[2]) zu gewinnen, schlugen gleichfalls fehl. Die Sulfide addieren wohl Brom, aber es kommt zu einer völligen Zerstörung des Moleküls, wir konnten beim Versuch mit der Säure (I) eine geringe Menge von Phenylarsonsäure isolieren. Versuche, aus der ungereinigten Säure (I) die Phenyl-(β-äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-arsonsäure (VII) herzustellen, führten zu einem unerwarteten Ergebnis. Beim Auflösen der öligen Säure (I) in überschüssigem Methyljodid kommt es wohl, wie wir feststellten, zur Anlagerung von Jodmethyl an den Sulfidschwefel, aber das erhaltene Reaktionsprodukt ist nicht das erwartete Sulfoniumjodid der Arsonsäure (VII), sondern das Phenyl-(β-äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-jod-arsin (VIII).

VII 

VIII 

Den Bildungsmechanismus der Verbindung (VIII) kann man sich folgendermaßen vorstellen: Die Sulfoniumjodide der Sulfide, die das Ausgangsprodukt verunreinigen, und ebenso ein Teil des intermediär gebildeten Sulfoniumjodids der Arsonsäure bilden unter der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, die vom Ausgangsmaterial herrühren, freie Jodwasserstoffsäure. Diese reduziert das Sulfoniumjodid der Arsonsäure zum Arsinoxyd, das dann mit dem Jodwasserstoff reagiert und zur Bildung

[1]) Chem. Zentralbl. **1930**, I, 202.
[2]) Ber. **43**, 873 (1910).

des entsprechenden Jodarsins (VIII) führt. Wir nehmen somit an, daß die Bildung des Sulfoniumjodids des Jodarsins nach dem Schema (1) in 3 Phasen verläuft:

(1)

a) $C_6H_5AsO_2H \cdot C_2H_4SC_2H_5 \xrightarrow{CH_3J} C_6H_5AsO_2H \cdot C_2H_4 \cdot \underset{\displaystyle CH_3\ J}{S} \cdot C_2H_5$

b) $C_6H_5AsO_2H \cdot C_2H_4\underset{\displaystyle CH_3\ J}{S}C_2H_5 \xrightarrow{2HJ} \left[C_2H_5 \cdot \underset{\displaystyle CH_3\ J}{S} \cdot C_2H_4 \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{As}\right]_2 O + J_2 + H_2O$

c) $\left[C_2H_5 \cdot \underset{\displaystyle CH_3\ J}{S} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{As}\right]_2 O \xrightarrow{2HJ} C_2H_5 \cdot \underset{\displaystyle CH_3\ J}{S} \cdot C_2H_4\underset{\displaystyle C_6H_5}{As} \cdot J + H_2O$

Daß dieses Schema viel Wahrscheinlichkeit an sich hat, wird in erheblichem Maße durch folgende Versuche unterstrichen: Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die chemisch reine Säure (I) konnten wir ein zersetzliches, farbloses, krystallines Sulfoniumjodid der Arsonsäure (VII) gewinnen, was mit dem 1. Teil (a) unseres Schemas in Übereinstimmung steht. Säuert man die farblose alkoholische Lösung des Sulfoniumjodids der Säure (VII) mit Salzsäure an, so färbt sich die Lösung intensiv infolge einer Ausscheidung von Jod. Dieses Reaktionsstadium entspricht der 2. Gleichung (b) des Schemas (1). Allerdings ist unter diesen Bedingungen die Menge entstandener Jodwasserstoffsäure ungenügend, um das gebildete Oxyd in das Jodarsin überzuführen, und nur der Zusatz einer alkoholischen Kaliumjodidlösung führt zur Ausscheidung des Sulfoniumjodids des Jodarsins (VIII). Die Sulfoniumjodid-arsonsäure (VII) stellt ein zersetzliches, farbloses und schwer krystallisierendes Produkt dar, das sich beim Aufbewahren unter Jodabscheidung zersetzt. Das dieser Säure entsprechende Jodarsin (VIII) ist dagegen ein stabiles, intensiv gefärbtes und gut krystallisierendes Produkt.

Durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Arsonsäuren ließen sich die entsprechenden Chlorarsine gewinnen; so entstanden aus den Sulfonsäuren die Chloride vom Typus C.

C. $R \cdot AsCl \cdot C_2H_4SO_2R'$ D. $RAsCl \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot R'$

Die Chloride vom Typus D konnten aber wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht in reinem Zustand isoliert werden. Als wir z. B. die Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfid)-arson-

säure (I) mit Phosphortrichlorid umsetzten, so erhielten wir nach der Zersetzung des Überschusses an letzterem an Stelle des erwarteten Chlorids $C_6H_5AsCl \cdot C_2H_4SC_2H_5$ Phenyldichlorarsin. Dasselbe Ergebnis hatte die Reduktion mit Schwefeldioxyd in salzsaurer Lösung. Die Bildung des Phenyldichlorarsins könnte wohl nach Schema (2) vor sich gehen:

$$(2)\quad \begin{cases} C_6H_5AsO_2H \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot C_2H_5 \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5AsCl \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad \xrightarrow{HCl} C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5 + C_6H_5AsCl_2 \end{cases}$$

Wird Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfid)-arsonsäure (II) in gleicher Weise aufgearbeitet, so erhält man nach der Zerstörung des überschüssigen Phosphortrichlorids ein öliges Produkt, das anscheinend Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfid)-arsinchlorid $C_6H_5AsCl \cdot C_2H_4SC_6H_5$ darstellt. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß die Oxydation dieses Produktes mit Wasserstoffsuperoxyd die Sulfonarsonsäure (V) ergibt. Versucht man das Chlorid im Vakuum zu destillieren, so verwandelt es sich in eine gelartige Masse, aus der lediglich Phenyldichlorarsin übergeht. Im Gegensatz dazu sind die von uns isolierten Sulfonarsinchloride, nämlich das Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon)-arsinchlorid (X) und das Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfon)-arsinchlorid (XI)

(X) $C_6H_5As \cdot Cl \cdot C_2H_4SO_2C_2H_5$ (XI) $C_6H_5AsCl \cdot C_2H_4SO_2C_6H_5$

farblose, krystallisierbare und beständige Körper, die durch ein Erhitzen mit Salzsäure keine Veränderungen erleiden. Dieses eigentümliche Verhalten der von uns beschriebenen Halogenarsine kann als interessantes Beispiel dafür dienen, wie sich die Festigkeit der Bindung des Arsens mit verschiedenen Radikalen ändert in Abhängigkeit von deren Struktur. Eine zu diesen Befunden analoge Aufspaltung ist bekannt[1]), es ist die, welche in allgemeiner Weise heterocyclische Derivate des dreiwertigen Arsens unter dem Einfluß von Chlorwasserstoffsäure erleiden. Dagegen ist das Verhalten von tertiären, ebenso aber auch von primären und sekundären Halogenarsinen gegenüber Chlorwasserstoffsäure noch nicht untersucht. Lediglich ein einziger Fall einer Aufspaltung eines primären Halogenarsins mittels Salzsäure ist bekannt, nämlich der des Benzophenon-

[1]) Seide u. Gorski, Ber. 62, 2186 (1929); Gibson u. Johnson, Journ. chem. Soc., London 1931, 2518.

p-dichlorarsins[1]); diese zerfällt nach folgender Gleichung in Benzophenon und Arsentrichlorid:

$$C_6H_5COC_6H_4AsCl_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5 + AsCl_3$$

Im Gebiet der sekundären Derivate wurde nur der Zerfall des Diphenylchlorarsins untersucht[2]), der sich bei 250° nach folgender Gleichung vollzieht:

$$(C_6H_5)_2AsCl + 2HCl = 2C_6H_6 + AsCl_3$$

Die Lösung der Bindung zwischen dem Arsen und dem Kohlenstoffatom ist somit bei den verschiedenen untersuchten Fällen an ganz verschiedene Temperaturbedingungen gebunden, angefangen von verhältnismäßig hohen Temperaturen (250°) bis zum Zerfall der von uns beschriebenen Chloride, der in der Kälte im Augenblick der Entstehung stattfindet. Dieses Verhalten zeigt deutlich die verschiedene Festigkeit der Bindung des Arsens an den Kohlenstoff auf. Zur Lösung der Frage, wie die Struktur der Radikale, die mit einem dreiwertigen Arsenatom verbunden sind, auf die Festigkeit dieser Bindung einwirkt, liegt noch kein hinreichendes Versuchsmaterial vor, doch sei auf den Zusammenhang zwischen Festigkeit der Bindung und Sättigungsgrad des gebundenen Radikals hingewiesen. So zerfallen von allen untersuchten Verbindungen am leichtesten die von uns beschriebenen sekundären Chlorarsine, die das ungesättigte zweiwertige Schwefelatom enthalten. Mit dem Übergang zu den Halogenarsinen, die den Schwefel in seiner vier- oder sechswertigen Form enthalten, wächst die Beständigkeit des Moleküls gegenüber Salzsäure ganz erheblich, wie die Eigenschaften des beschriebenen Sulfonium-jodid-jodarsins (VIII) und der Sulfonarsinchloride (X, XI) beweisen.

Zusammenfassend kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Wenn im Molekül von sekundären Arsenderivaten sich ein zweiwertiges Sulfid-Schwefelatom vorfindet, so wird die Bindung zwischen dem schwefelhaltigen Radikal und dem Arsenatom geschwächt, vorausgesetzt, daß das Arsenatom in der dreiwertigen Form vorliegt und mit einem Halogenatom verbunden ist.

---

[1]) Lewis u. Cheetham, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2117 (1921).

[2]) Rasuwajew u. Koton, Chem. Journ. Ser. A. Journ. Allg. chem. 2, [64], 529 (1932) (russisch).

2. In arsenhaltigen Derivaten von Sulfiden führt das Vorhandensein der Arsengruppe zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Schwefels, was in der außerordentlich leichten Oxydierbarkeit des Sulfidschwefels und in der leichten Bildungsmöglichkeit der Sulfoniumjodide zum Ausdruck kommt.

Die weitere Untersuchung von Verbindungen dieses Typus wird fortgesetzt.

Versuchsteil

1. Äthyl-β-brom-äthyl-sulfid

Unter Kühlen und Umrühren versetzt man 70 g β-Oxyäthyl-sulfid tropfenweise mit 80 g Phosphortribromid, worauf man dann $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen und das abgeschiedene farblose Öl von der wäßrigen Schicht getrennt, dann wird es mit 1 prozent. Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen und hierauf in benzolischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 70 g. Das Sulfid stellt ein farbloses, dickes, unangenehm riechendes Öl dar, das bei 12 mm Druck bei 60° siedet.

$D_{20°} = 1{,}417$; $n_D = 1{,}5242$.

Ber. Mol.-Ref. 36,227 Gef. Mol.-Ref. 36,500

Brombestimmung nach Stepanow:

Einwaage: 0,2471 g. Verbrauch an n/10-$AgNO_3$: 14,45 ccm.

C_4H_9BrS Ber. 47,51 Gef. 46,73

2. Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure, $C_6H_5As{\cdot}O_2H{\cdot}C_2H_4SC_2H_5$

Eine Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 325 ccm Wasser wird mit 52 g Phenyldichlorarsin, gelöst in 75 ccm Alkohol, versetzt; in diese Lösung des Natriumsalzes der Phenylarsinsäure werden nun unter lebhaftem Rühren 80 g Äthyl-β-bromäthyl-sulfid eingetragen. Die Umsetzung, die ohne merkliche Wärmeentwicklung vor sich geht, wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt. Das Bromid wurde tropfenweise im Verlaufe von 2,5—3 Stunden zugefügt, worauf das Gemisch noch 3—4 Stunden lang gerührt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Reaktions-

gemisch besitzt einen spezifischen Geruch und stellt eine klare Flüssigkeit dar, auf deren Oberfläche lediglich eine geringe Ölschicht schwimmt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird das Öl abgetrennt und die Lösung mit Salzsäure kongosauer gemacht. Das abgeschiedene hellgelbe Öl wird von der wäßrigen Lösung getrennt, die darauf auf dem Wasserbad teilweise eingedampft wird, wobei sich noch etwas Öl abscheidet. Das so erhaltene Öl wird in alkoholischer Lösung mit Kaliumkarbonat getrocknet, worauf der Alkohol im Vakuum abdestilliert und das zurückgebliebene unreine Öl in dünner Schicht auf eine flache Glasplatte aufgetragen wird. Beim Abkühlen geht das Öl in eine sirupartige, zähe Masse über, deren größerer Teil nach 3—5 Tagen krystallinisch geworden ist; manchmal erhält man auch eine vollständig krystallisierte, harte Masse. Das Gemisch von Öl und Krystallen wird auf Tontellern abgepreßt und das erhaltene glänzende Produkt aus Aceton umkrystallisiert. Man erhält so kurze, farblose Nadeln oder sechsseitige Prismen (Schmp. 90—91°). Ausbeute 11,5 g. Das Produkt ist in Alkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff löslich, ebenso in heißem Wasser, aus dem es beim Abkühlen in Nadeln auskrystallisiert. Es löst sich nicht in Salzsäure (d = 1,19), sondern verwandelt sich dabei in ein Öl.

Bestimmung des Arsen- und des Schwefelgehaltes nach Carius:

Einwaage: 0,3259 g. $Mg_2As_2O_7$: 0,1739 g. $BaSO_4$: 0,2835 g.

$C_{10}H_{15}O_2SAs$	Ber. As 27,77	Gef. As 27,37
	Ber. S 11,68	Gef. S 11,65

3. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure

3 g Säure (Schmp. 90—91°) werden portionsweise in 15 ccm Phosphortrichlorid eingetragen, wobei wegen der starken Wärmeentwicklung mit Eis gekühlt werden muß. Um den Überschuß an Phosphortrichlorid zu zerstören, wird das Reaktionsgemisch auf mit salzsaurem Wasser versetztes Eis gegossen. Das sich am Boden des Gefäßes absetzende dünnflüssige Öl wird abgetrennt, zum größeren Teil in Benzol gelöst und mit Chlorcalcium getrocknet. Der übriggebliebene Teil des rohen Öles wird mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, wobei farblose Nadeln von Phenylarsonsäure (Schmp. 158—160°) erhalten werden.

Das im Benzol gelöste Öl wurde nach dem Abdestillieren des Benzols der Vakuumdestillation unterworfen, wobei bei 10 bis 11 mm Druck zwischen 127—130° eine farblose Flüssigkeit überging, die sich als Phenyldichlorarsin erwies.

4. Phenyl-(β-äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-jod-arsin, $C_6H_5As.C_2H_4.S.C_2H_5$ (J; CH_3J)

30 g ungereinigte Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure in öligem Zustand, nach der im Versuch 2 geschilderten Methode gewonnen und in alkoholischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, werden zu 15 ccm Alkohol + 20 g Jodmethyl zugesetzt. Die Lösung bildet beim Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur eine dicke, breiartige Masse von kanariengelber Färbung. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol wird die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Orangegelbe Nadeln, die unter Aufschäumen bei 105—106° schmelzen und dabei in eine dunkelbraune Flüssigkeit übergehen. Ausbeute an reinem Sulfoniumjodid 2,5 g. Die Verbindung ist in Alkohol löslich und zerfließt in Wasser. Ihre Bildung kann durch einstündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches am Rückflußkühler erheblich beschleunigt werden.

Bestimmung des Jodgehaltes nach Stepanow:

Einwaage: 0,1421 g. Verbrauch an n/10-$AgNO_3$: 5,58 ccm.

$C_{11}H_{17}SJ_2As$ Ber. J 49,80 Gef. J 49,88

Bestimmung des Schwefelgehaltes nach Asboth:

Einwaage: 0,2431 g. $BaSO_4$: 0,1094 g.

$C_{11}H_{17}SJ_2As$ Ber. 6,27 Gef. 6,18

Bestimmung des Arsengehaltes nach Carius:

Einwaage: 0,4782. $Mg_2As_2O_7$: 0,1340 g.

$C_{11}H_{17}SJ_2As$ Ber. 14,04 Gef. 13,53

Die Zerstörung der Substanz wurde in 2 Rohren durchgeführt mit der Einwaage 0,2542 g bzw. 0,2240 g. Die Inhalte beider Rohre wurden gemeinsam aufgearbeitet.

5. Phenyl-(β-äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-arsonsäure, $C_6H_5AsO_2H.C_2H_4.S(CH_3J).C_2H_5$

2 g Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure (Schmp. 90—91°) werden in 5 ccm Methyljodid aufgelöst. Beim Stehen über Nacht hat sich das Reaktionsgemisch in eine farblose Krystallmasse verwandelt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Beim Abkühlen in einer Kältemischung fallen farblose kleine Nadeln aus (Schmp. 97—100°). Ausbeute 2,4 g.

Bestimmung des Jodgehaltes nach Stepanow:

Einwaage: 0,2408 g. Verbrauch an n/10-$AgNO_3$-Lösung: 5,75 ccm.

$C_{11}H_{18}O_2SAsJ$ Ber. 30,54 Gef. 30,29

6. Phenyl-(β-äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-jod-arsin aus dem Sulfonium-jodid der Arsonsäure

Die farblose Lösung von 0,3 g Sulfoniumjodid in 1,5 ccm Alkohol wird mit einem Tropfen Salzsäure versetzt, wodurch die Lösung sofort eine starke Jodfärbung annimmt. Man versetzt nun mit einigen Tropfen einer alkoholischen Jodkalilösung und erhitzt zum Sieden. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches scheidet sich das Phenyl-(β-äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-jod-arsin in orangegelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden (Schmp. 105—106°). Eine Mischprobe mit dem im 4. Versuch erhaltenen Produkt zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

7. Einwirkung von Brom auf Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure

2,76 g der Säure (Schmp. 90—91°) werden in 3 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 1,6 g Brom in 3 ccm Eisessig versetzt. Das Brom wird augenblicklich entfärbt, wobei sich ein hellgelber Niederschlag bildet, der aber rasch wieder verschwindet. Das Reaktionsgemisch besitzt einen Geruch, der an Äthyl-β-brom-äthyl-sulfid erinnert. Nach dem Ausgießen in eine Lösung von 6 g Ätznatron in 25 ccm Wasser versetzt man mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo, dampft die Lösung dann auf dem Wasserbad ein

und zieht den Rückstand mit heißem Alkohol aus. Der Alkohol wird abdestilliert und der geringe Rückstand aus Wasser umkrystallisiert, wobei Nadeln erhalten werden, die alle Eigenschaften der Phenylarsonsäure aufweisen.

8. Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon-)arsonsäure,

$C_6H_5AsO_2H.C_2H_4SO_2C_2H_5$

a) Oxydation der Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure mit 3% Wasserstoffsuperoxydlösung. 0,3 g Säure (Schmp. 90—91°) werden mit 5 ccm 3% Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert. Die bei Zimmertemperatur durchgeführte Reaktion ist von keiner merkbaren Wärmeentwicklung begleitet. Nach $1^1/_2$—2 Stunden, wobei öfters umgeschüttelt wird, ist die Säure fast vollständig in Lösung gegangen. Beim Stehen über Nacht kommt es zur Ausscheidung des Oxydationsproduktes, der Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure in Form von gut ausgebildeten, farblosen Prismen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Säure in Form von glänzenden rhombischen Plättchen, Schmp. 177°. Ausbeute 0,2 g. Das Produkt ist unlöslich in Aceton, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, aus dem es beim Erkalten in farblosen Nadeln auskrystallisiert.

Arsenbestimmung nach Rupp:

Einwaage: 0,1545 g. Verbrauch an n/10-$Na_2S_2O_3$: 10,23 ccm.

$C_{10}H_{15}O_4SAs$ Ber. 24,51 Gef. 24,74

Schwefelbestimmung nach Asboth:

Einwaage: 0,1946. $BaSO_4$: 0,1490 g.

$C_{10}H_{15}O_4SAs$ Ber. 10,45 Gef. 10,26

b) Darstellung der Sulfon-arsonsäure aus roher Sulfid-arsonsäure. Aus 21 g Phenyl-dichlor-arsin und 32 g Äthyl-β-brom-äthyl-sulfid wird gemäß Versuch 2 die Sulfidsäure in Form eines Öles erhalten; nach dem Waschen mit Wasser wird sie in Wasser emulgiert und dann durch langsamen Zusatz von Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert. Dabei kommt es zu einer starken Wärmeentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose, glänzende, rhombische Plättchen, Schmp. 177°.

Eine Mischprobe mit Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure, die bei Versuch 8a erhalten worden war, ergab keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute 12,7 g.

9. Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon)-arsinchlorid, $C_6H_5AsCl.C_2H_4SO_2C_2H_5$

16 g Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon-)arsonsäure werden in der Kälte in 50 ccm Salzsäure (d = 1,19) gelöst; nach Zusatz von etwas Jod wird die Lösung bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff im Verlaufe von 2 Stunden gesättigt. Die Reaktion verläuft unter geringer Wärmeentwicklung. Es kommt am Boden des Gefäßes zur Abscheidung eine Öles, das beim Stehen fest wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Chlorid in Form von farblosen Plättchen. Schmp. 66°. Ausbeute 15,5 g. Die Substanz ist löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, schwer löslich in Petroläther. Beim Umkrystallisieren aus Äther erhält man sie in Form von farblosen Nadeln. Sie löst sich in heißem Wasser, aus dem sie zum Teil unverändert in Form von farblosen Nadeln ausfällt. Versetzt man das wäßrige Filtrat mit etwas Salzsäure, so tritt eine Trübung und eine weitere Ausscheidung von Chlorid ein.

Arsenbestimmung nach Carius:

Einwaage: 0,2803 g. $Mg_2As_2O_7$: 0,1402.

$C_{10}H_{14}O_2ClSAs$ Ber. 24,35 Gef. 24,15

Schwefelbestimmung nach Asboth:

Einwaage: 0,3170. $BaSO_4$: 0,2454.

$C_{10}H_{14}O_2ClSAs$ Ber. 10,37 Gef. 10,77

Chlorbestimmung nach Stepanow:

Einwaage: 0,1975 g. Verbrauch an n/10-$AgNO_3$: 6,16 ccm.

$C_{10}H_{14}O_2ClSAs$ Ber. 11,36 Gef. 11,08

10. Isoamyl-β-oxy-äthyl-sulfid, $C_5H_{11}SC_2H_4OH$

(Experimentell bearbeitet von Stud. Smirnow)

Die konz. wäßrige Lösung des Kaliummercaptids, die aus 130 g Isoamyl-mercaptid und 75 g Ätznatron hergestellt ist, wird mit Eis gekühlt und unter gutem Umrühren mit 125 g Äthylenchlorhydrin tropfenweise versetzt. Das Reaktions-

gemisch erwärmt sich dabei ein wenig und scheidet sich zum Schluß in 2 Schichten. Durch Zusatz von Wasser bringt man das Kaliumchlorid zur vollständigen Lösung, entfernt die obere Schicht und zieht die untere mit Äther aus. Die Hauptmasse und der ätherische Extrakt werden mit Kaliumcarbonat getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Öl im Vakuum destilliert. Ausbeute 144 g. Das Produkt stellt eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, die bei 10 mm Druck bei 110—111° siedet.

$D_{16} = 0{,}948$, $n_D = 1475$. Ber. Mol.-Ref. 43,06 Gef. Mol.-Ref. 43,83

11. Isoamyl-β-brom-äthyl-sulfid, $C_5H_{11}SC_2H_4Br$

(Experimentell bearbeitet von Stud. Smirnow)

70 g Isoamyl-β-oxy-äthyl-sulfid werden gemäß Versuch 1 mit 50 g Phosphortribromid behandelt. Nach der Trocknung und der Destillation im Vakuum werden 80 g Brom-sulfid gewonnen. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 13 mm Druck bei 102° siedet. $D_{18,5} = 1{,}524$.

Brombestimmung nach Stepanow:
Einwaage: 0,2126 g. Verbrauch an n/10-$AgNO_3$: 9,86 ccm.
$C_7H_{15}SBr$ Ber. 37,88 Gef. 37,08

12. Phenyl-(β-äthyl-isoamyl-sulfon)-arsonsäure, $C_6H_5AsO_2H.C_2H_4SO_2C_5H_{11}$

In der früheren Versuchen entsprechenden Weise werden 32 g Phenyldichlorarsin, 100 ccm Alkohol, 32 g Ätznatron und 400 ccm Wasser gemischt und zur so erhaltenen Lösung des Natriumsalzes der Phenylarsinsäure unter starkem Rühren 30 g Isoamyl-β-brom-äthyl-sulfid zugesetzt. Nach 2—3 stündigem Rühren läßt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, filtriert dann durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter und versetzt die homogene Lösung mit Salzsäure, bis die Lösung kongosauer ist. Das abgeschiedene Öl wird nach dem Waschen mit Wasser mit Perhydrol oxydiert, derart, daß das Öl in Wasser emulgiert und dann allmählich mit Perhydrol versetzt und schließlich auf dem Wasserbad erwärmt wird. Das farblose Oxydationsprodukt wird hauptsächlich in Form eines Öles erhalten, das beim Erkalten krystallisiert. Die Säure wird

nach dem Umkrystallisieren aus viel Wasser in Form von farblosen, langen Krystallen erhalten (Schmp. 139,5—140,5°). Ausbeute 21 g. Das Produkt ist in heißem Wasser schwer löslich, löslich in Aceton, aus dem es in Form von kleinen, farblosen Nadeln krystallisiert.

Arsenbestimmung nach Rupp:

Einwaage: 0,2844 g. Verbrauch an n/10-$Na_2S_2O_3$: 15,91 ccm.

$C_{13}H_{21}O_4SAs$ Ber. 21,55 Gef. 21,01

Schwefelbestimmung nach Asboth:

Einwaage: 0,2486 g. $BaSO_4$: 0,1725 g.

$C_{13}H_{21}O_4SAs$ Ber. 9,19 Gef. 9,59

13. Äthyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure, $C_2H_5AsO_2H.C_2H_4SO_2C_2H_5$

Gemäß Versuch 2 wird aus 56 g Äthyldichlorarsin, 75 ccm Alkohol, 55 g Ätznatron und 400 ccm Wasser eine Lösung des Natriumsalzes der Äthylarsinsäure hergestellt, in die dann tropfenweise 70 g Äthyl-β-brom-äthyl-sulfid eingetragen werden. Nach 6stündigem Rühren wird die alkalische Lösung, die kein Öl enthält, bis auf ungefähr 200 ccm eingeengt und nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen Salze mit Salzsäure kongosauer gemacht. Das dabei ausfallende Öl wird mit überschüssigem Perhydrol oxydiert, worauf man die homogene Lösung bei Zimmertemperatur verdunsten läßt. Nachdem so fast das ganze Wasser entfernt worden ist, fallen farblose Krystalle aus, die mit einem Öl verunreinigt sind. Nach dem Absaugen wird mit Aceton gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Farblose, kurze Nadeln (Schmelzpunkt 164—165°). Ausbeute gering. Die Säure ist löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton.

Schwefelbestimmung nach Carius:

Einwaage: 0,2016 g. $BaSO_4$: 0,1876 g.

$C_6H_{15}O_4SAs$ Ber. 12,40 Gef. 12,75

14. Phenyl-β-brom-äthyl-sulfid, $C_6H_5SC_2H_4Br$

22 g Phenyl-β-oxy-äthyl-sulfid werden mit 22 g Phosphortribromid behandelt, wie es in Versuch 1 beschrieben ist. Nach

dem Trocknen und der Destillation im Vakuum werden 26 g Phenyl-β-brom-äthyl-sulfid erhalten in Form eines farblosen, schweren, stark lichtbrechenden Öles von spezifischem Geruch.

$Sdp._{10} = 140—141°$, $Sdp._{3,7} = 110°$, $Sdp._{2,5}$ 105—106°. $D_{18} = 1{,}4456$. $n_D = 1{,}611$.

Ber. Mol.-Ref. 51,098 Gef. Mol.-Ref. 52,1

Brombestimmung nach Stepanow:

Einwaage: 0,3092 g. Verbrauch an n/10-$AgNO_3$: 14,16 ccm.

C_8H_9SBr Ber. 36,86 Gef. 36,60

15. Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure, $C_6H_5AsO_2HC_2H_4SO_2C_6H_5$

Zur Lösung des Natriumsalzes der Phenylarsinsäure, hergestellt aus 20 g Phenyldichlorarsin, 20 ccm Alkohol, 16 g Ätznatron und 150 ccm Wasser, werden unter starkem Rühren 25 g Phenyl-β-brom-äthyl-sulfid tropfenweise im Laufe einer Stunde zugesetzt. Danach wird noch 3 Stunden bei gewöhnlicher und eine Stunde bei Wasserbadtemperatur gerührt. Die Mischung stellt zum Schluß eine Flüssigkeit dar, aus der sich ein schweres Öl abgeschieden hat. Durch Zusatz von 60—100 ccm Alkohol erhält man eine homogene, klare Lösung. Diese läßt man über Nacht stehen, worauf durch Zufügen von Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 600—700 ccm die öligen Beimischungen ausgefällt werden, die in der alkalischen wäßrigen Lösung unlöslich sind. Das ausgeschiedene Öl wird mit heißem Wasser ausgezogen und die vereinigten wäßrigen Lösungen mit Salzsäure kongosauer gemacht. Das sich dabei ausscheidende schwere Öl wird mit einem Überschuß an Perhydrol in der früher beschriebenen Weise oxydiert. Beim Abkühlen scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch die fast farblose Säure aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sie in Form von langen Nadeln. Schmp. 192—193° (unter geringer Zersetzung). Ausbeute 7 g. Die Substanz ist in siedendem Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol, aus dem sie in Form farbloser, glänzender Nadeln krystallisiert.

Arsenbestimmung nach Carius:

Einwaage: 0,3359 g. $Mg_2As_2O_7$: 0,1435 g.

$C_{14}H_{15}O_4SAs$ Ber. 21,19 Gef. 20,63

Schwefelbestimmung nach Asboth:

Einwaage: 0,3007 g. $BaSO_4$: 0,1965 g.

$C_{14}H_{15}O_4SAs$ Ber. 9,04 Gef. 8,97

16. Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfon)-arsinchlorid,

$C_6H_5AsCl.C_2H_4SO_2C_6H_5$

20 ccm Phosphortrichlorid werden allmählich mit 3,5 g Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure versetzt. Darauf wird das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das nach der üblichen Aufarbeitung ausfallende feste Chlorid wird aus 60%, mit ein wenig Salzsäure versetztem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, kurze Nadeln, Schmelzpunkt 90—91°. Ausbeute 1,5 g. Das Chlorid ist in Alkohol und Essigester löslich und zerfließt in Aceton.

Schwefelbestimmung nach Carius:

Einwaage: 0,2655 g. $BaSO_4$: 0,1800 g.

$C_{14}H_{14}O_2ClSAs$ Ber. 8,97 Gef. 9,29

Chlorbestimmung nach Stepanow:

Einwaage: 0,1409 g. Verbrauch an n/10-$AgNO_3$: 3,8 ccm.

$C_{14}H_{14}O_2SClAs$ Ber. 9,97 Gef. 9,57

17. Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfid)-arsonsäure,

$C_6H_5AsO_2H.C_2H_4SC_6H_5$

Aus 65 g Phenyl-β-brom-äthyl-sulfid werden gemäß Versuch 15 19 g ungereinigter Sulfidsäure in Form eines Öles erhalten, die nun in 70 ccm 25 prozent. wäßriger Ammoniaklösung aufgelöst werden. Zur siedenden ammoniakalischen Lösung wird allmählich eine Lösung von 6 g Calciumchlorid in 15 ccm Wasser zugefügt und einige Minuten im Sieden erhalten. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Um beigemengtes Öl zu entfernen, wird das farblose, pulverförmige Produkt, das in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol unlöslich ist, mit Äthylalkohol ausgekocht, worauf man den Niederschlag absaugt und mit heißem Alkohol auswäscht. Das auf diese Art gereinigte Calciumsalz der Säure wird in 60 ccm Wasser suspendiert und mit 11 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Damit scheidet sich ein unreines

Öl ab, das nach tagelangem Stehen krystallisiert. Das Produkt wird in Aceton gelöst und zur siedenden Lösung tropfenweise Wasser zugesetzt, wodurch die die Säure verunreinigenden öligen Beimengungen ausgefällt werden. Mit dem Zusatz von Wasser fährt man so lange fort, bis die acetonische Lösung farblos geworden ist, worauf man das Öl durch Filtrieren der heißen Lösung durch ein angefeuchtetes Filter entfernt. Aus dem Filtrat krystallisieren kleine, farblose Nadeln aus, die nochmals aus einem Gemisch von Aceton und Wasser umkrystallisiert werden. Schmp. 85—86°. Ausbeute $2^1/_2$ g. Die Säure löst sich leicht in Aceton, Alkohol und heißem Wasser auf. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser krystallisiert sie in Form kleiner, farbloser Nadeln. In Salzsäure (d = 1,19) löst sie sich nicht auf, sondern geht in ein Öl über.

Schwefelbestimmung nach Carius:

Einwaage: 0,2121 g. $BaSO_4$: 0,1582 g.

$C_{14}H_{15}O_2SAs$ Ber. 9,94 Gef. 9,78

Bei der Oxydation von 0,5 g Säure (Schmp. 85—86°) durch kurzes Kochen mit 10 prozent. oder 30 prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung bilden sich 0,4 g Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure, die aus Alkohol in Form farbloser Nadeln auskrystallisiert (Schmp. 192—193°). Die Mischprobe mit der im Versuch 15 erhaltenen Säure ergibt keine Schmelzpunktsdepression.

18. Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfid)-arsonsäure

15 ccm Phosphortrichlorid werden allmählich unter Kühlung mit 3,5 g der Säure (Schmp. 85—86°) versetzt. Nach der vorsichtigen Zersetzung des überschüssigen Phosphortrichlorids wird das Öl in Benzol gelöst, mit Calciumchlorid getrocknet und dann das Benzol im Vakuum abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wird mit einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd oxydiert; das Oxydationsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 192—193° und ist Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure. Beim Versuch, das erhaltene Chlorid durch Destillation bei 11 mm Druck zu reinigen, be-

merkt man, daß das Öl in dem Augenblick, in dem es zu sieden beginnt, in ein Öl übergeht, das nicht flüssig wird, aus dem aber ein leichtflüssiges, farbloses Öl abdestilliert (Siedepunkt 130°). Am Ende der Destillation ist nur etwas Harz im Kolben zurückgeblieben. Das übergegangene Öl gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Phenylarsonsäure, wodurch seine Natur als Phenyldichlorarsin sichergestellt ist. Wird das Benzol, in dem das durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Säure entstandene Öl getrocknet wurde, nicht genügend vorsichtig abdestilliert, so tritt der Zerfall des Chlorids und die Bildung des Phenyldichlorarsins schon im Verlaufe dieser Operation auf.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

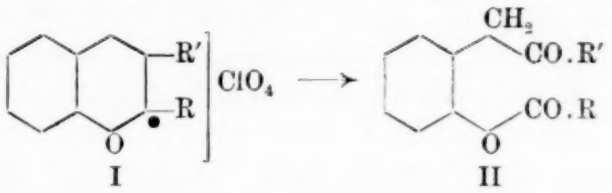
Zur Kenntnis der Oxydation von Pyreniumsalzen

(Über Pyreniumsalze, XX[1])

Von **W. Dilthey** und **W. Höschen**

(Eingegangen am 16. Mai 1933)

W. Dilthey und F. Quint[2]) haben vor etwa 2 Jahren mitgeteilt, daß Benzopyreniumsalze in neutraler oder saurer Lösung sehr leicht durch Wasserstoffsuperoxyd aufoxydiert werden, wobei eine Aufspaltung des Pyreniumringes in 2,3-Stellung stattfindet unter Bildung eines Säureesters eines o-Phenols, dem Schema der Formeln I und II entsprechend.



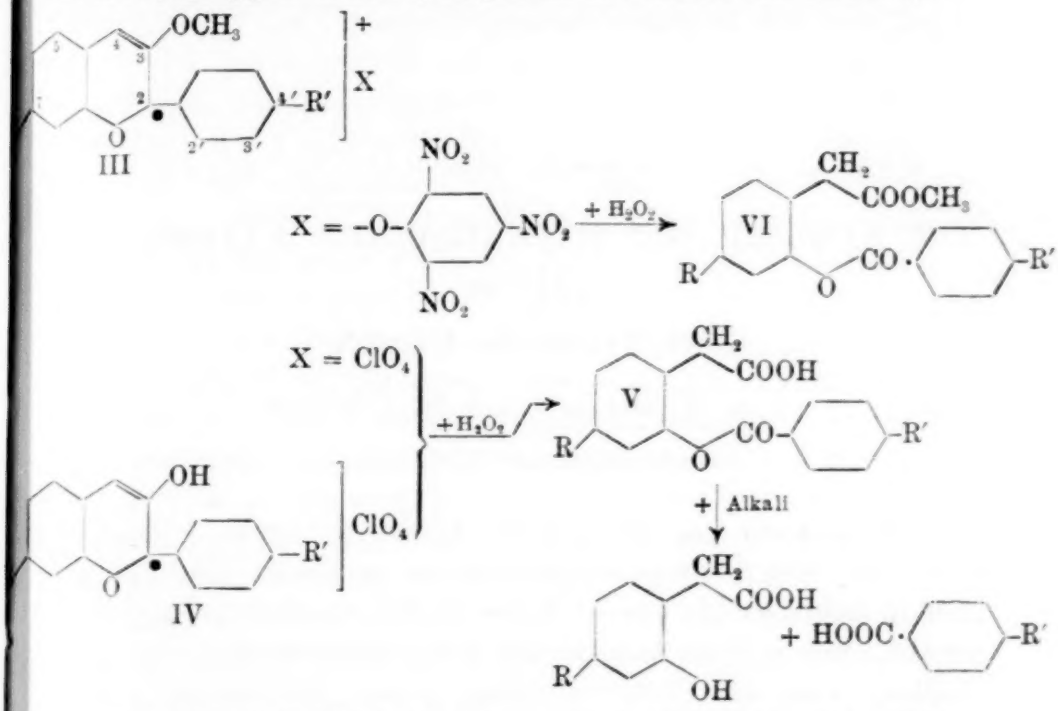
I II

Die damals mitgeteilten Versuchsergebnisse betrafen solche Benzo- bzw. Naphthopyreniumsalze, die in 2- und 3-Stellung alkyliert waren (Formel I, R und R′ = Alkyle oder Aryle). Im Falle des 2,3-Diphenylbenzopyreniumperchlorates (Formel I, R und R′ = C_6H_5) entstand der Benzoylester des o-Oxy-desoxybenzoins (Formel II, R und R′ = C_6H_5).

Diese schon von W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken[3]) im Jahre 1926 aufgefundene Reaktion wurde nun auf die Grundkörper der Anthocyanidine; d. h. auf

[1]) XIX. Mitteilung: F. Quint u. W. Dilthey, Ber. **64**, 2082 (1931).
[2]) Dies. Journ. [2] **131**, 1 (1931).
[3]) Dies. Journ. [2] **114**, 179 (1926).

Flaveniumsalze übertragen, die in 3-Stellung Hydroxyl- oder Methoxylgruppen haben (entsprechend Formel III und IV).



Dabei zeigte sich, daß die zur Anwendung gelangenden Perchlorate III und IV (R und R′ = H) leicht und glatt in den Benzoylester der o-Oxyphenylessigsäure übergingen, der sich zwar in kaltem Alkali unverändert auflöst, mit der Zeit jedoch und besonders beim Erwärmen zu Benzoesäure und 2-Oxyphenylessigsäure verseift wird. Hieraus geht hervor, daß die Methoxyverbindung III, die eigentlich den Methylester VI hätte liefern sollen, unter Verseifung zur Säure gespalten worden war.

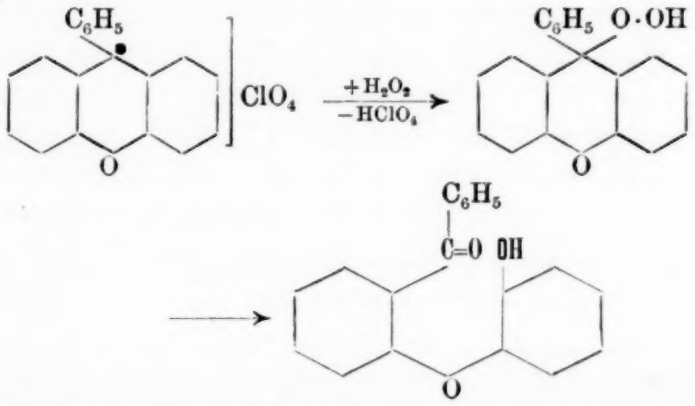
Die Reaktion wurde nun weiter auf solche 3-Methoxyflaveniumsalze ausgedehnt, die sich vom Resorcylaldehyd ableiten, also in 7-Stellung eine Hydroxylgruppe haben, z. B. 7-Oxy-3-methoxyflaveniumsalz (Formel III, R = OH, R′ = H) und das Anissäurederivat (Formel III, R = OH, R′ = OCH_3). Hier ergab sich zunächst, daß die freie Hydroxylgruppe in 7-Stellung die Oxydation nicht nachteilig beeinflußt; es wird aus III (R = OH, R′ = H) in ziemlich glatter Reaktion 2-Benzoyl-2,4-dioxyphenylessigsäure (Formel V, R = OH, R′ = H) erhalten, wie immer mit Entmethylierung bei Verwendung des

Perchlorats (Anzeichen für beigemengten Ester lagen allerdings vor). Ersetzt man jedoch die Überchlorsäure durch Pikrinsäure, der eine entmethylierende Wirkung fehlt, oxydiert man also das Pikrat, so kann man das Methoxyl der 3-Stellung unversehrt erhalten und als Methylester der Säure fassen.

So wird z. B. aus dem 2-(4-Methoxy-phenyl)-3-methoxy-7-oxy-benzopyreniumpikrat der Methylester der 2-Anisoyl-2,4-dioxyphenylessigsäure erhalten (Formel VI, R = OH, R′ = OCH_3).

In jeder Hinsicht werden somit die Resultate von W. Dilthey und F. Quint bestätigt. Das Ergebnis der Oxydation ist auch hier beweisend für die Gegenwart eines sauerstoffheterocyclischen Ringes in den Salzen, wie ihn 30 Jahre vorher Alfred Werner[1]) bei Xantheniumsalzen, Decker und v. Fellenberg[2]) bei Benzopyreniumsalzen aus den Resultaten der Analyse gefolgert hatten.

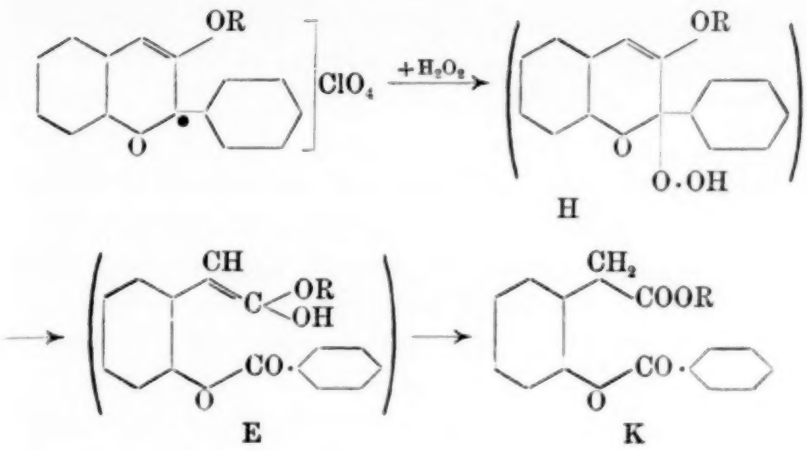
Auch über den Verlauf der Reaktion ließ sich Klarheit gewinnen. F. Quint und W. Dilthey[3]) stellten an Xantheniumsalzen fest, daß der erste Schritt der Oxydation zu einem Peroxyd führt, von dem aus die Umlagerung in das Oxyketon erfolgt.



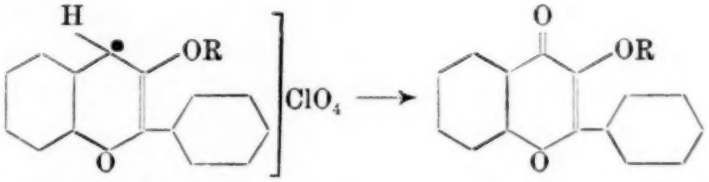
Das Perhydrol greift also am heteropolaren Meso-C-Atom an, zunächst wohl unter Einlagerung, dann unter Bildung eines Hydroperoxydderivats nach Abspaltung von Überchlorsäure.

Auf Benzopyreniumsalze, bei denen die Hydroperoxyde zu instabil und nicht faßbar sind, übertragen, ergäbe sich bei Berücksichtigung des 2-C-Atoms folgendes Oxydationsschema:

[1]) A. Werner, Ber. 34, 3300 (1901).
[2]) Ann. Chem. 356, 281 (1907). [3]) A. a. O.



wobei die Aufspaltung des Wasserstoffsuperoxyderivates H zu E als intramolekulare Disproportionierung erscheint. Hierbei gerät die OH-Gruppe an eine Lückenbindung, erzeugt also ein Enol E, das sich dann in die allein faßbare Ketoform K umlagert. Der Reaktionsverlauf beweist somit 1. daß die Lage der Lückenbindung in den Salzen in 3,4-Stellung und 2. daß das heteropolare C•-Atom das 2-C-Atom sein muß. Würde das 4-C-Atom heteropolar sein, so würde ein Flavonol bzw. dessen Oxydationsprodukte entstehen müssen, unter denen sich jedoch niemals Derivate der Phenylessigsäure befinden könnten, z. B.

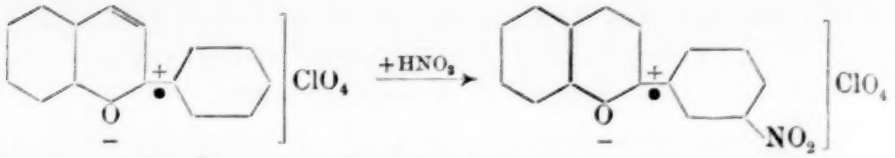


Damit soll natürlich nicht behauptet werden, daß nicht auch einmal Mandelsäurederivate oder Ketosäuren auftreten könnten. Aber diese wären dann sekundärer Art, da primär das γ-C-Atom nicht oxydiert ist noch wird.

Die Schlußfolgerung, daß, wenn überhaupt der positive Pol des Kations lokalisierbar ist, dieser Pol am α-C-Atom sich befinden muß, steht in Einklang mit dem Resultat der Nitrierung von Flaveniumperchlorat[1], die zur m-Nitroverbindung führt.

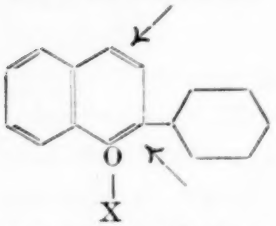
---

[1] Le Fèvre, Journ. chem. Soc. 1929, S. 2772.

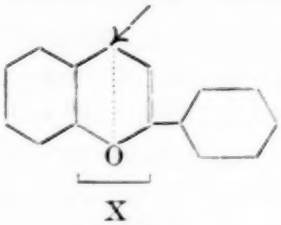


Denn es folgt hieraus, daß das α-C-Atom sich in einem Zustand befindet, wie im Benzaldehyd, der Benzoesäure, des Acetophenons, d. h. positiviert ist und somit nach m-Stellung dirigiert. Würde die Le Fèvresche Annahme eines +-Pols am Sauerstoff zutreffen, dann müßte wohl das α-C-Atom elektronenreich sein, und nach p- und o-Stellung hinlenken. In Flaveniumsalzen ist daher das α-C-Atom ionoid, in Xantheniumsalzen aber das Meso-C-Atom.

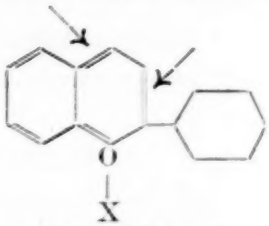
Werfen wir noch einen Blick auf die hauptsächlichsten bisher für Benzopyreniumsalze vorgeschlagenen Formeln und deuten wir durch Pfeile an, an welchen Stellen die Oxydation wohl in erster (und zweiter) Linie einzusetzen haben würde,



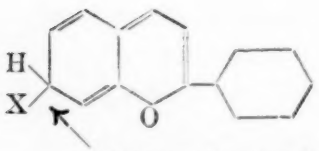
Decker u. Fellenberg

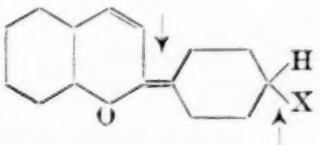


A. Werner

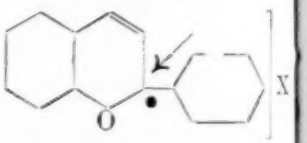


Perkin, Willstätter u. Robinson





Chinocarboniumformeln von Gomberg

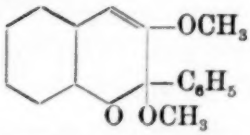


Carbeniumformel

so wird man finden, daß aus keiner dieser Formulierungen die Entstehung von o-Oxyphenylessigsäure, also ein Oxydationsprodukt mit vollständig hydriertem 4-C-Atom, zu erwarten ist. Bei der Deckerschen Formel müßte das 4-C-Atom als Carboxyl, bei der Wernerschen mindestens als >CHOH erscheinen. Nach Perkin wäre o-Chinon zu erwarten und die Chinocarboniumformeln Gombergs würden zunächst chinoide Körper geben müssen, was aber nicht einmal der Fall ist, wenn in 7-Stellung OH haftet! Die 2-Carbeniumformel wird allen Anforderungen gerecht.

Oxydation des 3-Methoxy-flavenium-perchlorats zur o-Benzoyl-o-oxyphenylessigsäure (Formel V, R und R′ = H)

3-Methoxyflaveniumchlorid[1]) wird mit 70prozent. Überchlorsäure leicht in das in feinen, gelben Nadeln erhältliche bei 195—196° schmelzende Perchlorat verwandelt. Es ist bemerkenswert, wie leicht und glatt dieses Perchlorat mit Alkoholen in die farblosen, prächtig krystallisierenden Alkyläther des Benzopyranols übergehen.

Der Methyläther  schmilzt bei 117—118°.

0,03173 g Subst.: 0,08889 g CO_2, 0,0164 g H_2O.[2])

$C_{17}H_{16}O_3$	Ber. C 76,1	H 6,0
	Gef. „ 76,4	„ 5,8

Die farblosen Blättchen des Äthyläthers schmelzen bei 126°.

0,1153 g Subst.: 0,3248 g CO_2, 0,0686 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_3$	Ber. C 76,6	H 6,4
	Gef. „ 76,8	„ 6,6

Eine eisgekühlte Suspension von 5 g sehr fein verteiltem 3-Methoxyflaveniumperchlorat in 20 ccm Eisessig wurde mit 7 ccm Perhydrol versetzt. Nach einem Tag war alles Salz gelöst und konnte durch Zugabe von 80 ccm Wasser ein gelbliches Öl gefällt werden, welches nach mehrtägigem Stehen teilweise erstarrte. Nach Aufnehmen mit Methanol und Fällen mit Wasser wurde schließlich ein krystallines Produkt erhalten, das von beigemengtem Öl durch Abpressen auf Ton befreit und aus Benzol–Ligroin oder verdünntem Eisessig mit Tierkohle in rein weißen seidenglänzenden Nädelchen vom Schmp. 142° erhalten wurde. Ausbeute an ganz reinem Produkt 0,4 g.

4,51 mg Subst.: 11,65 mg CO_2, 1,990 mg H_2O.[3])

$C_{15}H_{12}O_4$	Ber. C 70,3	H 4,7
	Gef. „ 70,45	„ 4,9

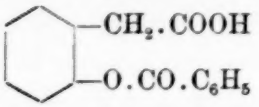
---

[1]) Pratt u. Robinson, Journ. chem. Soc. **123**, 749 (1923). Dieses Salz kann auch durch direkte HCl-Kondensation von Salicylaldehyd und ω-Methoxyacetophenon erhalten werden.

[2]) Halbmikroanalyse nach der Methode von H. Berger, Dies. Journ. [2] **133**, 1 (1932).

[3]) Analyse von Dr. Schöller, Berlin.

Hier liegt demnach die Säure der Formel



vor. Ihre wäßrige Lösung färbt blaues Lackmuspapier rot, Eisenchlorid dagegen nicht. In Ammoncarbonat tritt Lösung ein unter CO_2-Entwicklung. Auch in Soda oder kalten, verdünnten Alkalien löst sich die Säure unverändert. Erst beim Kochen tritt nun allerdings sehr rasch Verseifung ein. Hierbei entsteht Benzoesäure, die identifiziert wurde durch Mischprobe und Esterbildung, und o-Oxyphenylessigsäure, die aus dem Gemisch von Benzoesäure durch kurzes Auskochen mit Leichtbenzin, in dem sie schwer löslich ist, befreit wurde. Die erhaltene Säure schmolz bei 142—143°, hatte also fast denselben Schmelzpunkt wie ihr Benzoylderivat, gab aber mit diesem eine Schmelzpunktsdepression, die mit reiner o-Oxyphenylessigsäure ausblieb. Auch war ihre Eisenchloridreaktion positiv. Diese Eisenchloridreaktion wird in kalter, wäßriger Lösung am besten beobachtet. Bemerkenswert ist auch der Unterschied im Geschmack. Während o-Oxyphenylessigsäure lebhaft sauer schmeckt, ist dies bei ihrem Benzoesäureester nicht der Fall, dessen Geschmack ist wenig sauer.

Somit ist erwiesen, daß die oxydative Aufspaltung des 3-Methoxyflaveniumperchlorats nicht zu dem erwarteten Methylester, der vielleicht in den erwähnten Beimengungen vorhanden war, sondern zur freien Säure geführt hatte. Diese o-Benzoxyphenylessigsäure wird natürlich auch erhalten, wenn man das

3-Oxyflaveniumperchlorat (Formel IV, R und R′ = H)

der Oxydation unterwirft.

Dieses Perchlorat erhält man leicht durch HCl-Kondensation von Salicylaldehyd und ω-Acetoxyacetophenon[1]) in Eisessig und Fällen mit 70 prozent. Überchlorsäure. Das Salz schmilzt bei 226—227° u. Zers., es löst sich in konz. H_2SO_4 gelb mit schwacher bläulicher Fluorescenz ($C_{15}H_{11}O_6Cl$: Ber. Cl 11,0, Gef. Cl 11,2%).

Die Oxydation des Perchlorats (3 g) erfolgte in der beschriebenen Weise bei möglichst niedriger Temperatur. Wenn

[1]) A. a. O.

alles Salz verschwunden ist, fällt man die klare Eisessiglösung vorsichtig mit Wasser, filtriert von eventuellen Schmieren ab, und erhält alsbald eine krystallinische Fällung, die durch Ausäthern der Mutterlauge noch vermehrt werden kann und insgesamt 1,65 g Säure ergab, die nach dem Umlösen aus Ligroin den Schmp. 140—141° aufwies und in Mischung mit dem vorstehend beschriebenen Benzoylester der o-Oxyphenylessigsäure keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Oxydation von 3-Methoxy-7-oxyflaveniumperchlorat (Formel III, R = OH, R′ = H) zu 2-Benzoyl-2,4-dioxyphenylessigsäure (Formel V, R = OH, R′ = H)

Das nach Pratt und Robinson[1]) synthetisierte Chlorid wurde mit Überchlorsäure in das Perchlorat (Schmp. 245—246°) verwandelt ($C_{16}H_{13}O_7Cl$: Ber. Cl 10,1, Gef. Cl 10,0%).

Die Oxydation dieses Salzes erfolgte in der beschriebenen Weise und dauerte 2 Tage. Es entstanden ziemlich reichlich ölige Produkte, die mit Wasser ausfielen. Die ausgeätherte Mutterlauge hinterließ jedoch beim Abdunsten eine krystalline Masse, die aus Aceton–Ligroin gereinigt und schließlich aus Petroläther umkrystallisiert feine, etwas gelbliche Nadeln vom Schmp. 186—187° ergab.

4,050 mg Subst.: 9,835 mg CO_2, 1,68 mg H_2O.[2])

$C_{15}H_{12}O_5$	Ber. C 66,2	H 4,4
	Gef. „ 66,23	„ 4,6

Oxydation von 3,4′-Dimethoxy-7-oxy-flaveniumpikrat (Formel III, R = OH, R′ = OCH_3) zu 2-Anisoyl-2,4-dioxyphenylessigsäuremethylester (Formel VI, R = OH, R′ = OCH_3)

Das Pikrat konnte leicht aus dem entsprechenden Chlorid[3]) mit Pikrinsäure gewonnen werden. Es bildet orangerote Krystalle vom Schmp. 249°.

$C_{23}H_{17}O_{11}N_3$	Ber. N 8,2	Gef. N 8,5[4])

[1]) Pratt u. Robinson, Journ. chem. Soc. **123**, 749 (1923).
[2]) Analyse von Dr. Schöller, Berlin.
[3]) Pratt u. Robinson, a. a. O.
[4]) Die Analyse verdanken wir Herrn Dr. P. Schneider, Bonn.

Dieses Pikrat (5 g) wurde in der beschriebenen Weise der Oxydation unterworfen. Nach 2 tägigem Stehen waren nur noch Spuren des Pikrats ungelöst. Von ihnen wurde abfiltriert und mit Wasser gefällt. Es ergab sich eine gelbbraune Krystallmasse (1,9 g), welche aus Toluol–Ligroin in nahezu farblosen Krystallen vom Schmp. 112—113° erhalten wurde, die mit Eisenchlorid keine Enolreaktion gaben.

4,792 mg Subst.: 11,40 mg CO_2, 2,190 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_6$	Ber. C 64,53	H 5,0
	Gef. „ 64,88	„ 5,11

Durch kurzes Kochen mit 0,5 n-Natronlauge wird die Substanz verseift. Aus der Lösung konnte durch Ansäuern Anissäure gefällt werden, die mit reiner Anissäure durch Mischprobe identifiziert wurde. Auf die Isolierung der Dioxyphenylessigsäure wurde verzichtet.

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Über Azobenzoesäure-diäthylester

Von **Gunther Lock**

(Eingegangen am 11. Mai 1933)

Über o-Azo-benzoesäure-diäthylester liegen in der Literatur zwei einander sehr widersprechende Angaben vor. Fittica[1]) erhält ihn aus o-Nitro-benzoesäure-äthylester durch Reduktion mit Natrium-amalgam und beschreibt ihn als eine in heißem Alkohol „ziemlich schwierig" lösliche Substanz, die in hochroten Nadeln vom Schmp. 138—139° krystallisiert. Meyer und Dahlem[2]) stellen aus o-Nitro-benzoesäure durch Reduktion mit Natrium-amalgam die freie o-Azo-benzoesäure her und führen diese über das Silbersalz mit Jod-äthyl in den Diäthylester über. Diese Autoren beschreiben letzteren als helianthinfarbene, in den „üblichen Lösungsmitteln lösliche" Blättchen vom Schmp. 85°.

Auf Wunsch der Redaktion des Beilstein-Handbuches wurden die einander, insbesondere bezüglich des Schmelzpunktes so sehr widersprechenden Angaben dieser Autoren untersucht. Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von o-Azo-benzoesäurediäthylester sollte o-Azo-toluol dienen. Dieses nach einer Angabe von Rassow und Becker[3]) durch Reduktion von o-Nitrotoluol mit alkalischer Zinnchlorürlösung leicht zugängliche Produkt wurde mit Kalium-permanganat zur Dicarbonsäure oxydiert[4]), wobei es sich aber zeigte, daß diese Dicarbonsäure keine Azo-benzoesäure, sondern eine Azoxy-benzoesäure war.

[1]) Dies. Journ. [2] **17**, 216 (1878).
[2]) Ann. Chem. **326**, 331 (1903).
[3]) Dies. Journ. [2] **84**, 334 (1911).
[4]) Lock, Ber. **63**, 865 (1930).

Die Ursache dieser unerwarteten Bildung liegt aber nicht in einer Oxydation des Azokörpers zum Azoxykörpers[5]), sondern am Ausgangsmaterial, welches von Rassow und Becker als o-Azo-toluol angesprochen wurde, sich aber bei näherer Untersuchung als o-Azoxy-toluol erwies.*)

Diese o-Azoxy-benzoesäure wurde in den Diäthylester übergeführt und dabei, übereinstimmend mit Meyer und Dahlem der Schm. 77,5° beobachtet (Meyer und Dahlem geben 76 bis 77° an). Weiter konnte durch Reduktion der Azoxybenzoesäure in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub zur Hydrazostufe und folgender Oxydation mit Silber-nitrat o-Azobenzoesäure erhalten werden.[4]) Leichter zugänglich ist die o-Azo-benzoesäure jedoch aus o-Nitro-benzaldehyd oder o-Nitrobenzylalkohol.[4]) Bei der Überführung in den Diäthylester wurden orangerote Blättchen vom Schmp. 85° erhalten, welche in heißem Äthylalkohol sehr leicht löslich waren. Es konnten also die Angaben von Meyer und Dahlem bezüglich des Schmelzpunktes, des Aussehens und der Löslichkeit des o-Azobenzoesäure-diäthylesters vollkommen bestätigt werden.

Die abweichenden Angaben Fitticas über die Eigenschaften dieses Esters haben auch wegen der, bei seiner Darstellungsweise erhaltenen geringen Ausbeute an reinem Ester weniger Beweiskraft (Fittica schreibt: „Aus dem erhaltenen Öle scheiden sich nur wenige Krystalle ab"), während die Ausbeute an Ester bei der Darstellung nach den Angaben von Meyer und Dahlem fast quantitativ ist.

---

[5]) Methoden zur Oxydation von Azokörpern zu Azoxykörpern mit Permanganaten sind nicht bekannt. Solche Oxydationen wurden bisher mit rauchender Salpetersäure, eventuell bei Gegenwart von Chromsäure [Werner u. Stiasny, Ber. **32**, 3256 (1899); Witt u. Kopetschni, Ber. **45**, 1136 (1912)], mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig (Angeli, C. **1914**, II, 870; **1916**, II, 1144; **1917**, II, 222) und mit Peressigsäure [D'Ans u. Kneip, Ber. **48**, 1145 (1915)] beobachtet.

*) Anm. des Herausgebers. Da wir seinerzeit das Azotoluol nur als Zwischenprodukt für die Darstellung von Hydrazotoluol brauchten, haben wir die bei der üblichen Darstellungsweise für Azobenzole erhaltene Substanz nicht analysiert, sondern nach Schmelzpunkt und Habitus als Azotoluol angesehen. Es ist für unsere Kenntnis des Verhaltens der Ortho-Substitutionsprodukte nicht ohne Interesse, daß jene Arbeitsweise beim o-Nitrotoluol nicht zur Azo- sondern nur zur Azoxystufe führt. B. Rassow.

Versuchsteil

In der Literatur finden sich auch bezüglich der Eigenschaften des o-Azo-toluols und o-Azoxy-toluols Unstimmigkeiten. Nach Pospechow[6]) ist o-Azo-toluol mit Wasserdampf leicht flüchtig, während nach der Darstellungsweise von Rassow und Becker die Nichtflüchtigkeit des „Azo-toluols" benützt wird um das flüchtige Ausgangsmaterial (o-Nitro-toluol) abzutrennen. Bezüglich der Schmelzpunkte herrscht ziemliche Übereinstimmung unter den Angaben. Mit Ausnahme einer Schmelzpunktsangabe von 137°[7]) findet sich allgemein für o-Azo-toluol der Schmp. 54—55°, für o-Azoxy-toluol der Schmp. 59°. Auch Rassow und Becker geben für ihr Produkt den Schmp. 55° an. Ich beobachtete bei mehreren nach ihren Angaben hergestellten Produkten anfangs ebenfalls den Schmelzpunkt 55—56°, doch steigt nach mehrmaliger Krystallisation aus Äthanol der Schmp. auf 59°, also den Schmelzpunkt des o-Azoxy-toluols. Zum Vergleich wurden o-Azoxy-toluol und o-Azo-toluol nach anderen Methoden hergestellt und mit dem nach Rassow und Becker erhaltenen Produkt verglichen. o-Azo-toluol wurde aus o-Nitro-toluol durch Reduktion mit methylalkoholischer Kalilauge[8]) bzw. nach Zechmeister[9]) mit Magnesium und Ammonchlorid hergestellt. Beide Präparate schmolzen bei 59° und geben mit gleichen Teilen des Rassowschen Produktes gemischt keine Schmelzpunktsdepression. o-Azo-toluol wurde nach Vorländer[10]) aus o-Toluidin und ammoniakalischer Kupfer-oxydullösung hergestellt. Es ist übereinstimmend mit Pospechow leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und gibt gemischt mit der gleichen Menge des Rassow-Beckerschen Produktes eine Depression des Schmelzpunktes (Schmp. 50°). Schließlich wurden auch bei der Analyse dieses Produktes die für Azoxy-toluol berechneten Werte erhalten.[11])

---

[6]) Beilstein, Handb. d. organ. Chem., III. Aufl. 4, S. 1376.
[7]) Baryslewski, vgl. Ber. **10**, 2097 (1867).
[8]) Klinger u. Pitschke, Ber. **18**, 2554 (1885).
[9]) Zechmeister, Ber. **59**, 870 (1926).
[10]) Ann. chem. **320**, 127 (1902).
[11]) Für Azo-toluol wären erforderlich: 80% C und 6,7% H.

0,2107 g Subst.: 0,5717 g CO_2, 0,115 g H_2O. — 3,603, 3,914 mg Subst.: 9,86, 10,69 mg CO_2, 2,093, 2,26 mg H_2O.

$C_{14}H_{14}ON_2$	Ber. C 74,3	H 6,24
	Gef. „ 74,02, 74,66, 74,51	„ 6,11, 6,5, 6,46

Die Ausbeute bei der bereits früher beschriebenen Oxydation des nach Rassow und Becker erhaltenen Produktes konnte durch Eintragen des in geringem Überschuß angewandten Oxydationsmittels in mehreren Teilen erhöht werden. 10 g Substanz wurden mit 500 ccm Wasser zum Sieden am Rückflußkühler erhitzt und in Abständen von je $1^1/_2$ Stunden je 7 g Kaliumpermanganat zugegeben; insgesamt wurden 35 g Kaliumpermanganat angewandt. Falls nach 8 stündigem Kochen das Oxydationsmittel noch nicht verbraucht war, wurde weiter erhitzt, wegen heftigen Stoßens eventuell auf dem Wasserbade. Nach Filtration in der Kälte und Auswaschen des Braunsteins wurde dieser in einem feinen Siebe mit Wasser geschlämmt, wobei schließlich das unverbrauchte Ausgangsmaterial in Form roter Kügelchen zurückerhalten wurde (4,5 g). Durch Ansäuern des Filtrats wurden 5,5 g farblose o-Azoxy-benzoesäure erhalten, das sind 79% d. Th. (bezogen auf in Reaktion getretenes Ausgangsprodukt).

Die Überführung der o-Azoxy-benzoesäure in ihr Silbersalz und der Umsatz mit Jodäthyl erfolgte nach den Angaben von Meyer und Dahlem. o-Azoxy-benzoesäure-diäthylester wurde in gelblichen Krystallen vom Schmp. 77,5° (aus Alkohol) erhalten.

Die Überführung von o-Azo-benzoesäure (aus o-Nitrobenzylalkohol)[4]) in ihr Silbersalz und in den Diäthylester erfolgte wie oben und ergab grünlichgelbe Krystalle vom Schmp. 85° (aus Alkohol). Da diese Färbung des Esters durch Krystallisation aus Alkohol nicht entfernbar war, wurde der Ester (1,0 g) im Vakuum destilliert (Badtemp. etwa 250° bei 12 mm), wobei eine rötliche Krystallmasse vom Schmp. 85° überdestillierte (0,9 g). Durch Krystallisation aus Alkohol wurden orangerote Blättchen vom Schmp. 85° erhalten (0,8 g). Die Farbe der Schmelze ist, wie schon Meyer und Dahlem angaben, dunkelrot.

0,1954 g Subst.: 0,4734 g CO_2, 0,0975 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_4N_2$	Ber. C 66,23	H 5,56
	Gef. „ 66,07	„ 5,58

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Moskau

Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen

I. Mitteilung:

Die Umsetzung primärer aromatischer Hydrazine mit Schwermetallsalzen

Von **O. A. Seide, S. M. Scherlin** und **G. J. Bras**

(Eingegangen am 12. Mai 1933)

Die äußerst leichte Oxydierbarkeit primärer Hydrazine lenkte schon lange die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich und diente als Objekt mehrfacher Untersuchungen. Grundsätzlich war festgestellt worden, daß als Endprodukte der Oxydation primärer Hydrazine mit Hilfe von Kupfersulfat[1]), Kupferacetat[2]), rotem Blutlaugensalz[3]), Quecksilberoxyd[4]), Nitroverbindungen[5]) und Wasserstoffsuperoxyd[6]) sich der entsprechende Kohlenwasserstoff bildet. Oxydiert man jedoch Halogenwasserstoffsalze primärer Hydrazine mit Kupfersulfat[7]), oder salzsaures Phenylhydrazin mit Ferrichlorid[8]), so bilden sich die entsprechenden Halogenkohlenwasserstoffe.

---

[1]) Bayer, Ber. **18**, 3177 (1885); Haller, Ber. **18**, 95 (1885); Zinke, Ber. **18**, 786, Fußnote (1885).

[2]) Hope u. Robinson, Journ. chem. Soc., London **105**, 2085 (1914).

[3]) Kischner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 1033 (1899); Chem. Zentralbl. **1900**, I, 957.

[4]) E. Fischer, Ann. Chem. **190**, 99 (1877); **199**, 332 (1879).

[5]) Walter, dies. Journ. [2] **53**, 433 (1896).

[6]) Wurster, Ber. **20**, 2633 (1887).

[7]) Gattermann u. Hölzle, Ber. **25**, 1074 (1892).

[8]) Walter, dies. Journ. [2] **53**, 427 (1896).

Gattermann, der als erster sich mit der Oxydierbarkeit von Halogenwasserstoffsalzen primärer Hydrazine mit Hilfe von Cuprisalzen in saurer Lösung beschäftigte, nahm als wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf die Oxydation des salzsauren Arylhydrazins zum Diazochlorid an. Letztere Verbindung zersetzt sich dann unter der Einwirkung von Cuprosalz gemäß der Sandmeyerschen Reaktion zum Halogenaryl. Im augenfälligen Widerspruch zur Gattermannschen Annahme stehen die Untersuchungsergebnisse von Walter, welcher bei der Oxydation von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Ferrichloridlösung Chlorbenzol in 50% Ausbeute erhielt.

Wie dieser Autor richtig bemerkt, tritt bekanntlich die Substitution der Diazogruppe durch Chlor in Gegenwart von Ferrosalzen nicht ein, wenn die Reaktion in üblicher Weise durchgeführt wird; dieser Tatbestand war übrigens schon von Sandmeyer festgestellt worden.[9])

Da uns der katalytische Einfluß, den das metallische Kupfer und seine Salze auf den Oxydationsverlauf primärer aromatischer Hydrazine ausüben, interessierte, so begannen wir unsere Untersuchungen damit, daß wir die obenzitierte Arbeit von Walter[8]) einer Überprüfung unterzogen. Obwohl ja Walter die Reaktion ohne Mithilfe von Kupfersalzen durchführte, so glaubten wir doch, an seiner Methode die allgemeinen Reaktionsbedingungen erkennen zu können.

Die Reaktionsbedingungen von Walter wurden nun dahin abgeändert, daß an Stelle des Phenylhydrazinchlorhydrats freies Phenylhydrazin genommen wurde. Beim langsamen Eingießen von Phenylhydrazin in eine konz. Lösung von überschüssigem Ferrichlorid erhielten wir Chlorbenzol in größerer Ausbeute (62%) als Walter. Bekanntlich gelingt es bei der Zerlegung von Diazoniumsalzen nicht, solche Ausbeute in Abwesenheit von Kupfer bzw. Kupfersalzen zu erhalten. Bei der Oxydation von Phenylhydrazin unter ähnlichen Bedingungen mittels wäßriger Ferribromidlösung entsteht das Brombenzol, wie dies von Walter[8]) vorausgesehen worden war.

Wir nehmen an, daß bei der Oxydation von Phenylhydrazin in diesem Falle als Zwischenprodukt das syn-Diazochlorid

[9]) Ber. 17, 1634 (1884).

auftritt, wobei wir uns auf die von Hantzsch[10]) geäußerten allgemeinen Ansichten stützen; uns erscheint es nun wahrscheinlich, daß bei den von uns gewählten Temperaturen (50—70°) es zu keiner Isomerisierung dieser Verbindung, sondern direkt zu einem Zerfall kommt, wobei sich unter Stickstoffentwicklung Chlorbenzol bildet.

Eine weitere Bestätigung dieser Auffassung fanden wir in folgendem Befund: wird zu einer wäßrigen Lösung von m-Phenylendiaminsulfat und Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur eine wäßrige Ferrichloridlösung zugesetzt, so kommt es zu einer Farbstoffbildung; die dabei beobachtete Stickstoffentwicklung zeigt an, daß es daneben zu einer Zersetzung kommt.

Bei 80° tritt die Farbstoffbildung entweder nicht oder in ganz geringem Maße ein.

Auf Grund dieser Versuche erwarteten wir bei der Oxydation von Phenylhydrazin mit rotem Blutlaugensalz in salzsaurer Lösung die Bildung von Benzonitril; dabei nahmen wir an, daß die Ferricyanwasserstoffsäure in salzsaurer Lösung teilweise in Blausäure und Ferrisalz zerfällt, wodurch es zur Bildung einer gewissen Menge Phenylhydrazincyanhydrat kommt; unter dem oxydierenden Einfluß des 3wertigen Eisens wird nun diese Verbindung in syn-Diazocyanid überführt, aus dem sich endlich bei seinem Zerfall Benzonitril bildet.

Die angestellten Versuche bestätigten diese Annahme; es wurde Benzonitril mit 10prozent. Ausbeute erhalten. Bei der Oxydation von Phenylhydrazincyanhydrat mit Kupfersulfat nach Gattermann[7]) beträgt die Ausbeute an Benzonitril ebenfalls nicht mehr als 10% d. Th.

In analoger Weise sollte bei der Oxydation von Phenylhydrazin mittels Ferrirhodanid die Bildung von Phenylrhodanid zu erwarten sein. Der Reaktionsverlauf ist jedoch in diesem Falle ein komplizierterer, da als Endprodukt nicht Phenylrhodanid, sondern Diphenyldisulfid auftritt. Wahrscheinlich verseift sich das Phenylrhodanid bei den gewählten Versuchsbedingungen zum Phenylmercaptan, das vom überschüssigen Oxydationsmittel ins Diphenyldisulfid übergeführt wird.

---

[10]) Hantzsch u. Reddelien. Die Diazoverbindungen, Berlin 1921. Vgl. dazu Hantzsch u. Vock, Ber. 36, 2065 (1903).

Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd erhielt bekanntlich E. Fischer[4]) mit geringer Ausbeute Quecksilberdiphenyl. Zwecks Untersuchung des Oxydationsverlaufes primärer Hydrazine unter der Einwirkung von Mercurisalzen wurde Phenylhydrazin zu einer heißen wäßrigen Lösung von überschüssigem Mercuriacetat bei Anwesenheit einer geringen Menge Kupferacetat zugefügt. Jeder Tropfen zugefügten Phenylhydrazins ruft eine starke Stickstoffentwicklung hervor, die anfänglich durch das Kupfersalz grünlich gefärbte Lösung färbt sich während der Reaktion intensiv purpurrot; nachdem der letzte Tropfen des theoretisch notwendigen Phenylhydrazins zugesetzt ist, nimmt jedoch die Lösung wieder ihre ursprüngliche Färbung an.[11])

Die Reaktion ist von einer Abscheidung einer bedeutenden Menge metallischen Quecksilbers begleitet. Aus dem Reaktionsgemisch gelingt es, Phenylmercuriacetat abzuscheiden, wobei die Ausbeute 70% d. Th. beträgt.

Bei der Oxydation — unter denselben Bedingungen — von p-Bromphenylhydrazin, gelingt es p-Bromphenylmercuriacetat mit einer 87prozent. Ausbeute zu erhalten. p-Nitrophenylhydrazin liefert p-Nitrophenylmercuriacetat, Ausbeute 41% d. Th. Bei Einwirkung von Mercuriacetat auf α-Chinolylhydrazin bleibt die Reaktion aus.

Der Befund, daß bei Abwesenheit von Kupfersalzen sich aus dem Phenylhydrazin weder Phenylmercuriacetat noch Quecksilberdiphenyl bildet, steht in Übereinstimmung mit Angaben, die einerseits von Vecchiotti und Capodaqua[12]) gemacht wurden, andererseits von Puxeddu.[13]) Vecchiotti und Capodaqua studierten die Einwirkung von Mercuriacetat auf Phenylhydrazin in wäßriger Lösung und erhielten eine Quecksilberverbindung des Diazoaminobenzols, bei der das Quecksilber aber nicht in organischer Bindung vorhanden ist. Puxeddu gab eine quantitative Quecksilberbestimmung an,

---

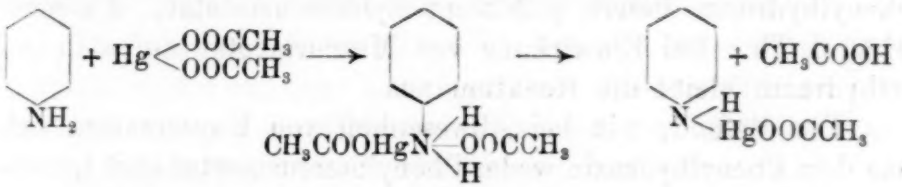
[11]) Eine vorübergehende rotviolette Färbung des Reaktionsgemisches beobachteten ebenfalls Mc Clure u. A. Levy bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Phenyldiazoniumchlorid, vgl. Mc Clure u. A. Levy, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 319 (1931).

[12]) Chem. Zentralbl. **1925**, II, 1845.

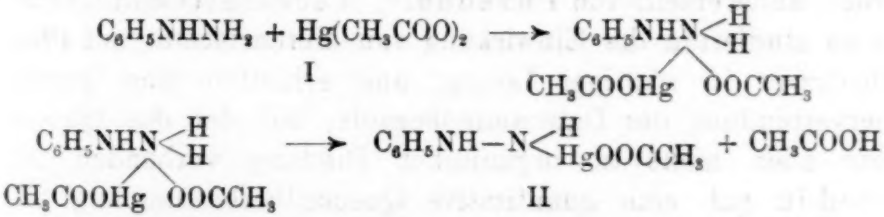
[13]) Chem. Zentralbl. **1928**, II, 232.

bei der mit Hilfe des Phenylhydrazins aus Quecksilberverbindungen das Quecksilber in metallischer Form zur Abscheidung gelangt. In Zusammenhang damit ist zu bemerken, daß Mc Clure und A. Levy[11]) bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Diazoniumsalze in Abwesenheit von Kupfersalzen mit guter Ausbeute Phenylmercurichlorid erhalten haben; da aber andererseits die Mercurierung des Benzolkernes bei der Oxydation von Phenylhydrazin mittels Quecksilberacetat in Abwesenheit von Kupfersalzen nicht eintritt, so weist das auf den grundsätzlichen Unterschied der von uns und der von Mc Clure und Levy[14]) beschriebenen Reaktion hin.

Wir sind geneigt anzunehmen, daß zwischen der Einwirkung von Mercuriacetat sowohl auf primäres aromatisches Amin als auch auf Hydrazin eine bestimmte Analogie besteht. Dabei ist der Untersuchung von Albert und Schneider[15]) zu gedenken, die feststellten, daß die Reaktion zwischen dem Mercuriacetat und Anilin unter Bildung zweier intermediärer Produkte vor sich geht: zuerst lagert sich 1 Mol. Quecksilberacetat an den Stickstoff an, worauf es zur Abspaltung eines Essigsäuremoleküls kommt nach folgendem Schema:



Ein ähnlicher Reaktionsverlauf könnte bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf Phenylhydrazin angenommen werden.



Die Verbindung II müßte sich nach unseren Vorstellungen leicht durch ein zweites Molekül Mercuriacetat oxydieren lassen,

---

[14]) Vgl. auch die sehr interessante Darstellungsmethode aromatischer Quecksilberverbindungen, vorgeschlagen von Nesmejanow, Ber. 62, 1010 (1929).

[15]) Ann. Chem. 465, 269 (1928).

woraufhin die Verbindung III entstehen müßte, die syn-Phenyldiazo-mercuriacetat genannt werden könnte:

$$C_6H_5NH{-}N\begin{matrix}H\\ HgOOCCH_3\end{matrix} + O \longrightarrow C_6H_5N{=}N{-}HgOOCCH_3 + H_2O \qquad \text{III}$$

Dieses wahrscheinlich höchst unbeständige Produkt kann je nach den Reaktionsbedingungen mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit nach 2 Richtungen zerfallen:

$$C_6H_5N + H_2O = C_6H_6 + N_2 + CH_3COOHgOH \qquad \text{IV}$$

$$CH_3COOHgN \rightarrow C_6H_5HgOOCCH_3 + N_2 \qquad \text{V}$$

(in Gegenwart von Kupfer)

Bei erhöhter Temperatur, in Abwesenheit von Kupfer, geht die Reaktion hauptsächlich nach Richtung IV, in Gegenwart von Kupfer findet hauptsächlich die Reaktion V statt. Zum Beweis, daß die syn-Diazoverbindung als Zwischenprodukt bei diesem Prozeß auftritt, kann folgender Versuch dienen:

In zwei gleiche Teile siedender Mercuriacetatlösung wurden in einem Falle bei Anwesenheit, im anderen bei Abwesenheit von Kupfersalz einige Tropfen einer konz. wäßrigen Lösung von Phenylhydrazinacetat und β-Naphthylamin zugefügt.

Bei Abwesenheit von Kupfersalz bildet sich augenblicklich ein Farbstoff; dort wo Kupfer vorhanden ist, bleibt die Farbstoffbildung aus und es entsteht Phenylmercuriacetat. Die Bildung von Diazoabkömmlingen bei der Oxydation von Phenylhydrazin mittels Mercuriacetat kann indirekt bestätigt werden durch die Arbeit von Vecchiotti und Capodaqua[12]), die die Quecksilberverbindung von Diazoaminobenzol isoliert hatten.

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}N(C_6H_5){-}Hg{-}N(C_6H_5){-}N{=}N{-}C_6H_5$$

Über den äußerst wichtigen Einfluß, den das Kupfersalz auf den Reaktionsverlauf ausübt, geben die Arbeiten von Hantzsch und Blagden[16]) sowie Lellmann und Remy[17])

[16]) Ber. **33**, 2544 (1900).
[17]) Ber. **19**, 810 (1886).

Aufschluß, die das Auftreten von farbigen labilen Komplexverbindungen der Diazohalogenide mit Cuprosalzen feststellten.

Diese Komplexverbindungen wurden von Hantzsch als syn-Diazoverbindungen formuliert. Dieselbe Ansicht äußerten Diels und Koll[18]) bei der Untersuchung von Cupro-Doppelverbindungen von Azokörpern.

Die Neigung von Azokörpern zur Bildung von Doppelverbindungen kommt bei der Oxydation von Di-iso-propylhydrazin mittels $CuCl_2$ zum Ausdruck, wobei Diels und Koll die Molekülverbindung des entsprechenden Azokörpers mit Cuprochlorid erhalten haben. Was unseren Fall anbetrifft, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit die Bildung einer Molekülverbindung zwischen dem Cuproacetat und dem syn-Phenyl-diazo-mercuriacetat (III) angenommen werden, wobei beim Zerfall der Molekülverbindung das Quecksilber in den Benzolkern tritt.

Beim Studium der oben beschriebenen Mercurierungsreaktion beobachteten wir eine sehr interessante Erscheinung: Es war bemerkt worden, daß nach Anwendung eines geringen Überschusses von Phenylhydrazin bei der Ausführung der obigen Reaktion sich in dem Reaktionsgemisch außer Phenylmercuriacetat ebenfalls Quecksilberdiphenyl vorfindet. Daraufhin wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine heiße wäßrige Lösung von Phenylmercuriacetat in Gegenwart von Kupfer untersucht. Das Ergebnis war etwas unerwartet: fügt man nämlich Phenylhydrazin zu, so tritt eine stürmische Reaktion unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von metallischem Quecksilber ein, während aus dem Reaktionsgemisch in beinahe quantitativer Ausbeute Quecksilberdiphenyl erhalten wird.

Es besteht eine große Anzahl von Herstellungsmethoden Organoquecksilberdialkyl- bzw. diarylverbindungen: dazu gehört die Einwirkung von Stannoverbindungen[19]), Natriumamalgam[20]), Kaliumsulfid[20]), Natriumjodid bzw. -rhodanid[21]), metallischem

---

[18]) Ann. Chem. **448**, 262 (1925).
[19]) Dimroth, Ber. **35**, 2833 (1902).
[20]) Dreher, Ber. **2**, 542 (1869).
[21]) Steinkopf, Ann. Chem. **413**, 310 (1917); Ann. Chem. **424**, 23 (1921).

Kupfer, Zink, Eisen, Silber, Messing[22]) usw. Sie alle führen unter gewissen Bedingungen die salzartigen organischen Quecksilberverbindungen in die entsprechenden symmetrischen Körper über. Beim Studium der Bildung symmetrischer Quecksilberverbindungen mit Hilfe von metallischem Kupfer verneinten Hein und Wagler[22]) das Bestehen eines Gleichgewichtes zwischen gemischten und symmetrischen Organoquecksilberverbindungen

$$2\,RHgX \rightleftarrows HgR_2 + HgX_2$$

Sie gingen dabei von der Tatsache aus, daß der Zusatz von Schwefelwasserstoff zu einer Lösung des Phenylmercurichlorids in Pyridin nicht sofort zu einer Abscheidung von Quecksilbersulfid führt. Sie schlossen daraus, daß die Wirkung des Kupfers in der Verdrängung des ArHg-Restes aus seinem Salze besteht, wobei zwei solche Radikale sich zum symmetrischen Körper unter Quecksilberabscheidung vereinigen sollen, was durch folgendes Schema dargestellt werden kann:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5HgCl\\C_6H_5HgCl\end{matrix}\right\} + 2\,Cu = Cu_2Cl_2 + C_6H_5Hg{-}HgC_6H_5 + HgX_2$$

$$C_6H_5Hg{-}HgC_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2Hg + Hg$$

Diese Hypothese versagt aber, wenn man mit ihrer Hilfe die Bildung symmetrischer Organoquecksilberverbindungen mittels Natriumjodid oder -rhodanid usw. erhalten will. Die Existenz eines Gleichgewichtszustandes erscheint viel wahrscheinlicher, wie es von Lecher[23]) für Alkyl–Mercapto–Mercurihalogenide bewiesen wurde.

$$2\,C_6H_5SHgCl \rightleftarrows (C_6H_5S)_2Hg + HgCl_2$$

Und nur die letztere Annahme kann in befriedigender Weise die Überführung der Organoquecksilbersalze in die entsprechenden Quecksilberdiaryl- bzw. -dialkylverbindungen unter der Einwirkung von Kupfer, Natriumjodid, Rhodanid usw. erklären. Jeder von diesen Körpern setzt sich mit dem vorhandenen Mercurisalz um, wobei letzteres aus der Reaktion ausscheidet, was eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes

---

[22]) Hein u. Wagler, Ber. 58, 1503 (1925); Nesmejanow u. Kahn, Ber. 62, 1018 (1929).

[23]) Ber. 53, 568 (1920).

im Sinne der Bildung von Dyalkyl- bzw. Diarylquecksilberverbindungen zur Folge hat.

Zugunsten obiger Auffassung spricht die Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine wäßrige Lösung von Phenylmercuriacetat in Abwesenheit von Kupfer. Bei dieser Reaktion entsteht unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff und metallischem Quecksilber in fast quantitativer Ausbeute Quecksilberdiphenyl. Es ist klar, daß Phenylhydrazin nicht durch Phenylmercuriacetat oxydiert werden kann; die Bildung von Stickstoff und metallischem Quecksilber spricht für die Oxydation des Phenylhydrazins durch anorganisches Quecksilbersalz, daher verläuft die Oxydation nach folgendem Schema:

$$2\,C_6H_5HgX \rightleftharpoons (C_6H_5)_2Hg + HgX_2 \qquad VI$$

$$HgX_2 + C_6H_5NHNH_2 \longrightarrow C_6H_6 + N_2 + Hg + 2\,HX \qquad VII$$

Eine endgültige Bestätigung dieser Auffassung wurde durch die Überführung von Phenylmercuriacetat, als es mit Phenylhydrazin in Anwesenheit von Kupfer behandelt wurde, in die entsprechende Quecksilber-diarylverbindung gegeben. Liegt in der wäßrigen Lösung des Phenylmercuriacetats wirklich ein Gleichgewicht vor

$$2\,C_6H_5HgOOCCH_3 \rightleftharpoons (C_6H_5)_2Hg + Hg(OOCCH_3)_2,$$

so müßte das vorhandene Mercuriacetat das Phenylhydrazin in Gegenwart von Kupfer nach folgender Gleichung mercurieren:

$$C_6H_5NHNH_2 + 2\,Hg(OOCCH_3)_2 = C_6H_5OOCCH_3 + Hg + N_2 + 3\,CH_3COOH$$

Das neugebildete Phenylmercuriacetat würde seinerseits durch zugefügtes Phenylhydrazin in die entsprechende symmetrische Quecksilber-diarylverbindung übergeführt werden. Die gesamte Menge des bei der Reaktion gebildeten Quecksilberdiphenyls würde nun nicht nur der Menge des angewandten Phenylmercuriacetats entsprechen, sondern es käme noch das bei der Reaktion entstandene Mercuriacetat hinzu. Mit anderen Worten, die Menge des Quecksilberdiphenyls, die bei der Einwirkung des Phenylhydrazins in Gegenwart von Kupfer auf Phenylmercuriacetat entstünde, wäre größer, als es dem anfänglich genommenen Phenylmercuriacetat entspreche. Tatsächlich wurde nun eine solche Steigerung der Ausbeute an

Quecksilberdiphenyl beobachtet: bei der Umsetzung von 34 g Phenylmercuriacetat mit Phenylhydrazin (vgl. Exper. Teil, S. 68) sollten theoretisch nur 17,9 g Quecksilberdiphenyl entstehen; in Wirklichkeit jedoch erhält man — in Gegenwart von Kupfer — Dank der Mercurierung des zugefügten Phenylhydrazins und folgender Umwandlung in die symmetrische Organoquecksilberverbindung 22 g Quecksilberdiphenyl, d. h. 4,1 g mehr als vorausgesehen, oder 95% d. Th. gemäß folgender summarischer Gleichung:

$$3\,C_6H_5HgOOCCH_3 + C_6H_5NHNH_2 = 2\,(C_6H_5)_2Hg + Hg + 3\,CH_3COOH + N_2$$

Nach dem Gesagten ist es klar, warum die Versuche fehlschlugen, bei welchen die Darstellung von unsymmetrischen Organoquecksilberverbindungen aus zwei verschiedenen Organoquecksilberhalogeniden versucht wurde. Steinkopf[24]) wollte dabei nach folgendem Schema vorgehen:

$$RHgX + R'HgX \longrightarrow RHgR' + HgX_2$$

In Wirklichkeit spielen sich die beiden folgenden selbständigen Reaktionen ab:

$$2\,RHgX \rightleftharpoons R_2Hg + HgX_2$$

$$2\,R'HgX \rightleftharpoons R_2'Hg + HgX_2$$

Die Ergebnisse der von uns veröffentlichten Mitteilung geben Grund zur Annahme, daß die Erscheinungen, die bei der Oxydation aromatischer Hydrazine durch Metallsalze der Oxydstufe beobachtet werden, von allgemeineren Bedeutung sind. Diese Reaktion könnte mithin zur Einführung verschiedener Substituenten in den aromatischen Kern benutzt werden. Die in dieser Richtung angestellten Untersuchungen werden von uns fortgesetzt.

Gegenwärtig untersuchen wir die intramolekulare Oxydation der Salze, die primäre aromatische Hydrazine mit oxydierend wirkenden Säuren bilden. Es ist dabei festgestellt worden, daß unter gewissen Bedingungen in diesem Falle substituierte Kohlenwasserstoffe erhalten werden. So ergibt sich z. B., daß die Zerlegung des arsensauren Phenylhydrazins durch Kupfer eine Einführung des Arsens in den aromatischen Kern ermöglicht.

---

[24]) Ann. Chem. **430**, 41 (1922).

Die Resultate dieser Arbeit werden in nächster Zeit bekannt gegeben.

Beschreibung der Versuche

I. Die Oxydation von Phenylhydrazin mittels Ferrichlorid

Zur Lösung von 350 g $FeCl_3.6H_2O$ in 300 ccm Wasser wird allmählich 33 g Phenylhydrazin zugefügt. Dank der Reaktionswärme steigt die Temperatur der Lösung auf etwa 50°, man erhöht auf 70° und unterhält diese Temperatur bis zum völligen Aufhören der Stickstoffentwicklung. Nach der Destillation mit Wasserdampf, Trocknen und Destillieren erhält man 21 g Chlorbenzol vom Sdp. 130—133°.

In ähnlicher Weise entsteht bei Anwendung von Ferribromidlösung Brombenzol mit einer Ausbeute von 50% d. Th.

II. Oxydation von Phenylhydrazin mittels Ferrirhodanid

Zur Lösung von 270 g $FeCl_3.6H_2O$ und 360 g KCNS in 1 Liter Wasser wird bei 50° unter gutem Rühren tropfenweise 33 g Phenylhydrazin zugefügt. Die blutrote Farbe der Lösung bleibt bis zum Ende der Reaktion erhalten, welche unter energischer Stickstoffentwicklung verläuft. Sogleich nach dem Ende der Reaktion wird die Reaktionsmasse der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat scheidet sich ein reines gelbes Öl ab. Zum Schluß der Destillation geht eine geringe Menge einer weißen, krystallinischen Substanz über, welche nach der Umkrystallisation aus Alkohol sich als das Diphenyldisulfid vom Schmp. 59—60° erweist. Das getrocknete Öl wird bei 20 mm fraktioniert. Die bei 175—200° übergehende Fraktion erstarrt und gibt nach Krystallisation aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 60—61°, die ebenfalls Diphenyldisulfid darstellen.

III. Oxydation von Phenylhydrazin mittels rotem Blutlaugensalz in saurer Lösung

Zu 330 g rotem Blutlaugensalz in 600 ccm Wasser fügt man 325 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19. In die auf 40° erwärmte Lösung wird unter starkem Rühren allmählich 33 g Phenylhydrazin eingetragen. Die Reaktion tritt momentan

unter Stickstoffentwicklung ein; ist sie beendigt, so wird die Lösung mit einer konz. Pottaschelösung alkalisch gemacht.

Man extrahiert viermal mit Äther, trocknet diesen mit Glaubersalz und destilliert, wobei 3 g einer bei 189—193° siedenden Fraktion gesammelt werden; die Eigenschaften dieser Fraktion beweisen, daß hier Benzonitril vorliegt. Ausbeute 10% d. Th. Die folgende innerhalb 230—300° übergegangene Fraktion (Hauptmasse bei 250—260°) stellt eine feste, im Empfangsgefäß krystallisierende Masse dar (erhalten 2 g). Nach Umkrystallisation aus Alkohol schmilzt die erhaltene Substanz bei 68—69° und erweist sich als Diphenyl.

IV. Einführung von Quecksilber in den Benzolkern durch Oxydation primärer Arylhydrazine mit Mercuriacetat

1. Darstellung von Phenylmercuriacetat

In die mit 3 ccm konz. Essigsäure angesäuerte Lösung von 31,8 g Mercuriacetat in 200 ccm Wasser wird eine konz. wäßrige Lösung von 1 g Cupriacetat eingegossen. Die erhaltene Lösung wird auf 90° erwärmt und dazu unter gutem Rühren portionenweise 5,5 g Phenylhydrazin zugefügt. Die augenblicklich einsetzende Reaktion ist von Stickstoffentwicklung und Quecksilberabscheidung begleitet. Die Lösung nimmt eine lila-rote Färbung an, die erst nach Zugabe des gesamten Phenylhydrazins verschwindet. Zur Beendigung der Reaktion wird die Lösung erwärmt, nach Abkühlen der gebildete Niederschlag abgenutscht und aus 5% Essigsäure in Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert.

Nach einmaligem Krystallisieren schmilzt das erhaltene Phenylmercuriacetat bei 146—147°. Ausbeute 11,8 g oder 70% d. Th.

2. Darstellung von p-Nitro-phenylmercuriacetat

In die mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 23 g Quecksilberacetat in 150 ccm Wasser werden bei 80° in Gegenwart von 1 g Kupferacetat unter gutem Rühren 5 g p-Nitro-phenylhydrazin portionenweise eingetragen. Der gebildete Niederschlag wird nach dem Absaugen mit Alkohol extrahiert. Nach Reinigung mit Tierkohle und zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol erhält man 8 g einer krystallinischen Substanz

vom Schmp. 202—203,5°. Zwecks Identifizierung wird die Substanz nach Bearbeitung mit Natriumchlorid in das entsprechende Chlorid verwandelt. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 264—265° u. Zers., was dem p-Nitro-phenylmercurichlorid[25]) entspricht. Ausbeute 42% d. Th.

3. Darstellung von p-Brom-phenylmercuriacetat

25 g p-Brom-phenylhydrazin werden unter denselben Bedingungen wie Phenylhydrazin mit 95 g Mercuriacetat in Gegenwart von 5 g Kupferacetat oxydiert. Nach zweimaliger Umkrystallisation des erhaltenen Niederschlages aus Alkohol werden 46 g Substanz vom Schmp. 194—195° erhalten, die sich mit p-Brom-phenylmercuriacetat[26]) als identisch erweist. Ausbeute 87% d. Th.

4. Oxydation von α-Chinolylhydrazin mit Mercuriacetat

Oxydiert man 4 g α-Chinolylhydrazin in ähnlichen Bedingungen wie es oben beschrieben, mittels 30 g Mercuriacetat in Gegenwart von 0,5 g Kupferacetat, so ist die Reaktion von einer stürmischen Stickstoffentwicklung begleitet. Der so gebildete Niederschlag enthält sowohl metallisches Quecksilber wie Quecksilberacetat. Nach Bearbeitung des angesäuerten Filtrats mit Schwefelwasserstoff zwecks Entfernung der Schwermetalle gelingt es, 2 g einer bei 192° schmelzenden Substanz zu isolieren, die sich als Carbostyril erweist. Organoquecksilberverbindungen konnten in diesem Falle nicht festgestellt werden.

5. Überführung von Phenylmercuriacetat in Quecksilberdiphenyl mittels Phenylhydrazin unter Ausschluß von Kupfer

20 g Phenylmercuriacetat werden unter Erwärmen in 500 ccm Wasser gelöst, mit 17 ccm konz. Essigsäure angesäuert und zu der auf 90—95° erwärmten Lösung unter Rühren allmählich 5 g Phenylhydrazin zugefügt. Im Gegensatz zu der

[25]) Kharasch u. Chalkley jr., Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 607 (1921).

[26]) Haucke, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1321 (1923).

weiter unten beschriebenen Symmetrierung von Phenylmercuriacetat durch Phenylhydrazin in Gegenwart von Kupfer verläuft in diesem Falle die Reaktion sehr ruhig. Zur Beendigung der Reaktion wird die Lösung bis zum Sieden erwärmt.

Das ausgefällte Quecksilberdiphenyl wird abgenutscht und zur Reinigung von metallischem Quecksilber in Chloroform gelöst. Ausbeute des Rohproduktes 9,7 g oder 93% d. Th. Schmp. 115—119°.

6. Überführung von Phenylmercuriacetat in Quecksilberdiphenyl mittels Phenylhydrazin in Gegenwart von Kupfer

34 g Phenylmercuriacetat und 1 g Kupferacetat werden in 400 ccm Wasser eingetragen und das Gemisch auf 90° erwärmt. Die Hauptmenge des Phenylmercuriacetats löst sich dabei auf, worauf in die erhaltene Lösung portionenweise 7,5 g Phenylhydrazin eingetragen wird. Die energisch verlaufende Reaktion ist von Stickstoffentwicklung, Ausfällung von metallischem Quecksilber und Bildung eines unlöslichen Niederschlages begleitet. Durch Kochen der Lösung wird die Reaktion zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse abgesaugt und der erhaltene Niederschlag mehrfach mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen und daraufhin sorgfältig getrocknet. Der trockne Niederschlag wird dreimal mit Chloroform extrahiert, vom Quecksilber abfiltriert, mit Tierkohle gekocht und das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Erhalten 22 g Quecksilberdiphenyl vom Schmp. 123—125°.

7. Überführung von Phenylmercuriacetat in Quecksilberdiphenyl mittels α-Chinolylhydrazin

10 g Phenylmercuriacetat werden in 100 g Wasser suspendiert und 0,5 g Kupferacetat zugefügt. Die Lösung wird auf 95° erwärmt und dazu unter Rühren 2 g α-Chinolylhydrazin zugefügt, woraufhin das Ganze aufgekocht wird. Der ausgefallene Niederschlag wird von der heißen Lösung getrennt, in Alkohol gelöst und von metallischem Quecksilber abfiltriert. Die aus Alkohol auskrystallisierte Substanz stellt Quecksilberdiphenyl vom Schmp. 123—125° dar.

Im Filtrat gelingt es Carbostyril zu isolieren.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

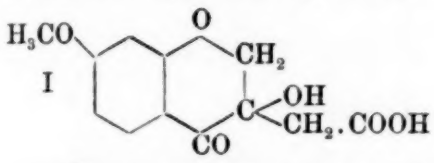
Phenoxycitramalsäuren

(13. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage)

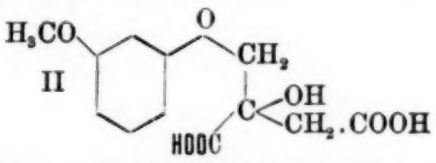
Von **P. Pfeiffer** und **H. Hoyer**

(Eingegangen am 30. Mai 1933)

Um die Brasilsäure (I), eines der wichtigsten Abbauprodukte des Trimethyl-brasilins, synthetisieren zu können, mußte zunächst ein bequemes Verfahren zur Darstellung der γ-[3-Methoxy-phenoxy]-citramalsäure (II) ausgearbeitet werden:



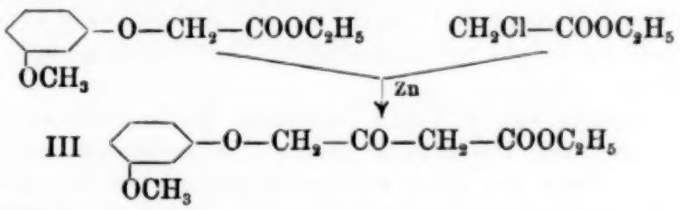
I



II

Über diese Säure ist schon kurz von Pfeiffer und Willems[1]) berichtet worden. Die von ihnen aufgefundene Darstellungsweise eignet sich jedoch nicht zur Gewinnung einigermaßen erheblicher Mengen der Verbindung. Das ist aber bei folgendem Verfahren der Fall:

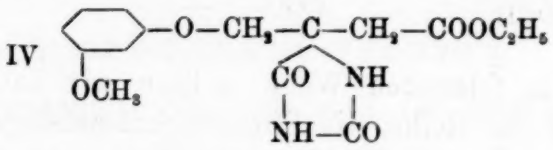
Man stellt zunächst, entsprechend dem Vorgehen von Pfeiffer und Willems, den γ-[3-Methoxy-phenoxy]-acetessigsäureester (III) dar, doch kondensiert man zu seiner Gewinnung den [3-Methoxy-phenoxy]-essigsäureäthylester nicht mit Bromessigester und amalgamiertem Zink, sondern weit bequemer mit Chloressigester und Zinkflittern:



[1]) Ber. 62, 1242 (1929).

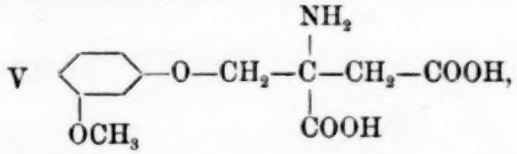
Durch Kondensation von Methoxy-phenoxyessigester mit gewöhnlichem chlorfreiem Essigester und metallischem Natrium kommt man ebenfalls zum gesuchten Ketoester, doch sind die Ausbeuten nach diesem Verfahren relativ gering.

Den Ketoester führt man mit Cyankalium und Ammoniumcarbonat unter Kohlendioxyddruck in das Hydantoinderivat (IV)

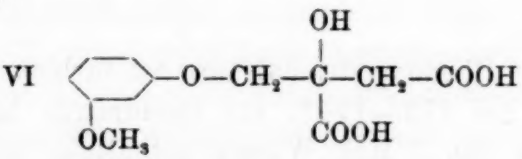


über[1]), das farblose Krystalle vom Schmp. 133—134° bildet; sein Amid krystallisiert in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 203—204°.

Kocht man nun den Hydantoinester mehrere Stunden lang mit 25prozent. Kalilauge, so wird der Ring gesprengt und es entsteht die Aminosäure (V)[2]):



die ein gut krystallisiertes Bariumsalz gibt. Diese Aminosäure geht mit salpetriger Säure in guter Ausbeute in die gesuchte Oxysäure (VI)



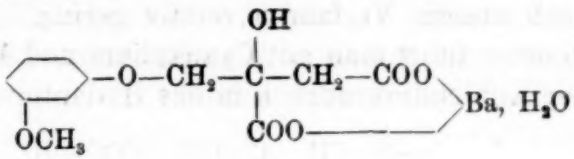
über. Die Oxysäure selbst bildet einen dicken farblosen Sirup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, aber

---

[1]) Die Einschaltung eines Hydantoinderivats in den synthetischen Arbeitsgang erfolgte auf Vorschlag von H. Bergs; über Hydantoinsynthesen aus Ketonen mit Cyankalium und Ammonsulfat vgl. die unter Leitung von H. Bucherer ausgeführte Untersuchung von V. Lieb (Diss., München 1933).

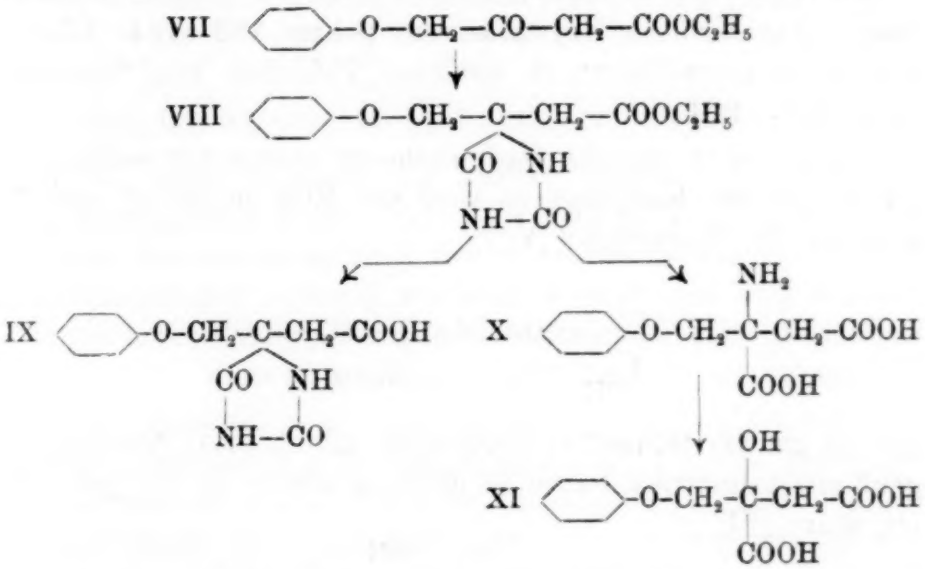
[2]) Neuerdings hat M. Vada [Biochem. Ztschr. 260, 47 (1933)] gezeigt, daß gewisse Hydantoine (seine Verbindungen enthalten am C-Atom 5 des Rings nur einen einzigen Substituenten) bei der Spaltung mit konz. Alkalien oder Säuren Amine geben, indem 2 Moleküle Kohlendioxyd abgespalten werden.

gut stimmende Analysenresultate gab; ihr Bariumsalz schied sich aus wäßriger Lösung in einheitlichen, sternförmig gruppierten Krystallen aus, denen die Formel



zukommt.

Auf dem folgenden Wege stellten wir dann noch den Grundkörper der Reihe, die Phenoxycitramalsäure (XI) dar:



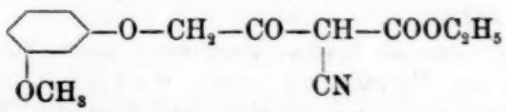
Die freie Phenoxycitramalsäure ist farblos, krystallinisch und schmilzt bei 173—174°; ihr Bariumsalz bildet farblose, flache Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten, ihr Methylester wasserklare Prismen vom Schmp. 67—68°.

Versuchsteil

A. γ-[3-Methoxy-phenoxy]-citramalsäure

1. 3-Methoxy-phenoxy-acetamid

Diese Verbindung entstand, als das Nitril (6 g)



in 50prozent. Alkohol (30 ccm) mit Cyankalium (1,5 g) und Ammoncarbonat (2,5 g) 5 Stunden lang unter CO_2-Druck bei

80—90° behandelt wurde. Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Salzsäure schieden sich nach einigem Stehen farblose, gut ausgebildete Krystalle ab (3 g), die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurden. — Schmelzpunkt der reinen Verbindung 110°; gut löslich in Wasser, Alkohol, Benzol usw. Beim Verseifen mit Natronlauge entsteht die freie 3-Methoxy-phenoxy-essigsäure.

4,857 mg Subst.: 10,585 mg CO_2, 2,600 mg H_2O. — 2,880 mg Subst.: 0,186 ccm N (21°, 774 mm).

$C_9H_{11}O_3N$	Ber. C 59,67	H 6,12	N 7,74
	Gef. „ 59,44	„ 5,99	„ 7,64

2. γ-[3-Methoxy-phenoxy]-acetessigester (III)

Diese Verbindung stellten wir zunächst nach der Vorschrift von Pfeiffer und Willems[1]) durch Kondensation von 3-Methoxy-phenoxy-essigester mit Bromessigester und amalgamiertem Zink dar. Weit angenehmer gestaltet sich das Arbeiten, wenn man statt Bromessigester Chloressigester verwendet und das amalgamierte Zink durch Zinkflitter ersetzt.

Man erhitzt ein Gemisch von 70 g 3-Methoxy-phenoxy-essigester, 20,8 g Chloressigester und 22 g Zinkflitter, welches sich in einem mit Rückflußkühler und Zulauftrichter versehenen Rundkolben befindet, auf freier Flamme, bis die Reaktion stürmisch einsetzt, und läßt dann weitere 20,5 g Chloressigester in einem solchen Tempo zufließen, daß die Reaktion flott im Gang bleibt. Es bildet sich ein braunes, viscoses Öl, welches man mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Dann äthert man aus und holt das gebildete Acetessigesterderivat aus der ätherischen Lösung mit eiskalter, 10prozent. wäßriger Kalilauge heraus (in dem Äther bleiben etwa 45 g unangegriffener Methoxy-phenoxy-essigester zurück). Säuert man nun die alkalischen Auszüge an, so fällt der gesuchte Ketoester als ölige Substanz aus. Sie wird mit Äther aufgenommen; dann wird die ätherische Lösung mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleiben 20 g

[1]) A. a. O.

roher Ketoester, der ohne weitere Reinigung auf „Hydantoin" verarbeitet werden kann.

Ein weiteres, aber nicht so ergiebiges Verfahren zur Darstellung des Ketoesters besteht in der Kondensation von 3-Methoxy-phenoxy-essigester mit Essigester durch metallisches Natrium.

Man gibt zu einem Gemisch von 10 g 3-Methoxy-phenoxy-essigester und 5,7 g Essigester 1 g Natrium, erwärmt so lange auf dem Wasserbad, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist, fügt noch zweimal weitere 5,7 g Essigester und 1 g Natrium hinzu und erwärmt wiederum bis zur Beendigung der Reaktion. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, dampft ab und unterwirft den Ätherrückstand der Vakuumdestillation. Beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert der gebildete Acetessigester über; erhöht man dann das Vakuum auf 0,5 mm, so erhält man zwischen 170—180° in einer Ausbeute von 3 g den rohen Methoxy-phenoxy-acetessigester. Aus diesem lassen sich mit Kupferacetat 0,6 g des grünen Kupfersalzes des Ketoesters vom Schmp. 121° isolieren.

3. 5-[3-Methoxy-phenoxy-methyl]-hydantoin-5-essigsäureäthylester (IV)

Man gibt in einen Autoklaven 37 g rohen 3-Methoxy-phenoxy-acetessigester, 11 g Cyankalium, 25 g Ammoncarbonat und 200 ccm 50prozent. Alkohol, füllt mit Kohlendioxyd von 10 Atm. Druck und erwärmt das Ganze 5 Stunden lang auf 80—90°. Nach dem Erkalten säuert man mit Salzsäure an, nimmt das gebildete Öl mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung, verdünnter Schwefelsäure und Wasser, und dunstet langsam auf etwa 200 ccm ein. Es scheidet sich dann das Hydantoin in fast reinem Zustand in farblosen Krystallen aus, die abgesaugt, mit etwas eiskaltem Äther gewaschen und auf Ton getrocknet werden. Ausbeute etwa 10 g. Nach dem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 133—134°. Gut löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin und Natronlauge.

4,817 mg Subst.: 9,940 mg CO_2, 2,450 mg H_2O. — 2,616, 4,402 mg Subst.: 0,201, 0,329 ccm N (21, 22°, 755, 746 mm).

$C_{15}H_{18}O_6N_2$	Ber. C 55,90	H 5,62	N 8,69	
	Gef. „ 56,28	„ 5,69	„ 8,86, 8,49	

4. 5-[3-Methoxy-phenoxy-methyl]-hydantoin-5-acetamid

Man trägt 0,5 g des entsprechenden Esters in 5 ccm eisgekühltes, konz. wäßriges Ammoniak ein, läßt 12 Stunden lang stehen und säuert an. Das Amid fällt so in nahezu quantitativer Ausbeute in farblosen Krystallen aus. In schön krystallisierter Form erhält man das Amid, wenn man seine Lösung in Dioxan mit Äther versetzt. Gut ausgebildete, farblose Täfelchen vom Schmp. 203—204°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Dioxan, fast unlöslich in Benzol und Äther.

4,618 mg Subst.: 9,000 mg CO_2, 2,160 mg H_2O. — 1,956, 2,300 mg Subst.: 0,244, 0,285 ccm N (21, 20°, 760, 759 mm).

$C_{13}H_{15}O_5N_3$	Ber. C 53,24	H 5,15	N 14,34	
	Gef. „ 53,15	„ 5,23	„ 14,48, 14,42	

5. α-[3-Methoxy-phenoxy-methyl]-asparaginsäure (V)

Man hält eine Lösung von 1 g der Hydantoinverbindung IV in 15 ccm 25prozent. Kalilauge so lange im Sieden, bis die entwickelte NH_3-Menge annähernd dem theoretischen Wert entspricht (Auffangen in titrierter Salzsäure). Die Versuchsdauer beträgt etwa 18 Stunden. Dann säuert man mit Salzsäure an, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und zieht den Rückstand erschöpfend mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdampfen des Alkohols ein bei längerem Stehen erstarrendes Öl, welches im wesentlichen ein Gemisch des salzsauren Salzes der Aminosäure und ihres Äthylesters ist. Ausbeute etwa 1 g.

Die Isolierung der freien Aminosäure geschieht über das Bariumsalz. Man kocht den Abdampfrückstand einige Zeit mit Barytlauge; es scheidet sich dann das Bariumsalz der Aminosäure als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser wird das Salz in drusig vereinigten, farblosen Kryställchen erhalten.

Bariumsalz.

4,409 mg lufttr. Subst.: 2,413 mg $BaSO_4$. — 3,210 mg lufttr. Subst.: 0,093 ccm N (17°, 764 mm). — 0,3093 g lufttr. Subst. gaben über P_2O_5 bei 107° 0,0136 g H_2O ab.

$C_{12}H_{13}O_6NBa, H_2O$	Ber.	Ba 32,53	H_2O	4,26	N	3,32
	Gef.	„ 32,21	„	4,40	„	3,44

0,0437 g wasserfreie Subst.: 0,0252 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{13}O_6NBa$ Ber. Ba 33,98 Gef. Ba 33,93

Zur Darstellung der freien Aminosäure wird das Bariumsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch einige Zeit zum Sieden erhitzt. Dann wird vom Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Die freie Aminosäure hinterbleibt so als ein glasartig erstarrendes Öl, welches beim Verreiben ein weißes Pulver gibt. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf; die Substanz beginnt bei 153° zu sintern und schmilzt bei etwa 170° unter Zersetzung und Gasentwicklung durch. In konz. Schwefelsäure löst sich die Aminosäure zunächst farblos auf; bei längerem Stehen färbt sich die H_2SO_4-Lösung kirschrot. — Trocknen zur Analyse über P_2O_5.

4,311 mg Subst.: 0,830 mg CO_2, 2,200 mg H_2O. — 4,046 mg Subst.: 0,177 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{12}H_{15}O_6N$	Ber.	C 53,53	H	5,61	N	5,21
	Gef.	„ 52,51	„	5,71	„	5,08

Der etwas zu tiefe C-Gehalt der Substanz wird durch einen ganz geringen H_2SO_4-Gehalt bewirkt.

6. γ-[3-Methoxy-phenoxy]-citramalsäure (VI)

Man löst 2 g 3-Methoxy-phenoxy-methylasparaginsäure in 20 ccm n/1-HCl, kühlt mit Eis und versetzt allmählich unter häufigem Umschütteln mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0,5 g Natriumnitrit. Dann erwärmt man auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung und äthert nach dem Erkalten erschöpfend aus. Die ätherischen Auszüge hinterlassen die Oxysäure als braunes Öl. Die Reinigung geschieht über das Bariumsalz.

Zur Darstellung des Bariumsalzes gibt man zu der siedenden, wäßrigen Lösung der Rohsäure die berechnete Menge Barytlauge. Nach längerem Stehen scheidet sich das Salz in farblosen, flachen, sternförmig gruppierten Krystallen aus. Man krystallisiert dann zweimal aus heißem Wasser um.

Hierbei braucht man zum Auflösen für 1 g Bariumsalz etwa 1,3 Liter Wasser; doch scheidet sich das Bariumsalz erst bei weitgehendem Eindampfen der Lösung wieder in krystallisierter Form aus. Konz. Schwefelsäure löst das Salz beim Erwärmen zunächst tief blau-rot, dann tritt fast augenblicklich ein Farbenumschlag nach blau-grün ein.

Das Bariumsalz enthält 1 Mol. Wasser, welches bei mehrstündigem Erwärmen der Substanz auf 135° im Vakuum nicht abgegeben wird. Die Substanz ist stickstofffrei.

Bariumsalz.

5,024 mg Subst.: 6,295 mg CO_2, 1,580 mg H_2O. — 4,174 mg Subst.: 2,286 mg $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}O_7Ba,H_2O$	Ber.	C 34,01	H 3,33	Ba 32,45
	Gef.	„ 34,10	„ 3,52	„ 32,23

Zur Überführung des Bariumsalzes in die reine Säure versetzt man das Salz mit überschüssiger Schwefelsäure und äthert aus. Dann wäscht man die ätherische Lösung mit viel Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und dampft sie ein. Die Säure hinterbleibt als dicker, farbloser Sirup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war, aber gute Analysenresultate gab. — Zur Analyse wurde die Säure im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei 90—100° getrocknet.

4,620 mg Subst.: 9,090 mg CO_2, 2,230 mg H_2O.

$C_{12}H_{15}O_7$	Ber.	C 53,33	H 5,23
	Gef.	„ 53,66	„ 5,40

B. γ-Phenoxy-citramalsäure

1. γ-Phenoxy-acetessigester (VII)

Darstellung nach der Vorschrift von Pfeiffer und Willems[1]) durch Kondensation von Phenoxyessigester und Bromessigester mit Hilfe von Zink. Bei einem Ansatz von 90 g Phenoxyessigester, 83,5 g Bromessigester und 32,7 g Zink wurden etwa 25 g Rohprodukt erhalten, aus dem sich durch Destillation im Hochvakuum der reine Ketoester herausfraktionieren

[1]) Ber. **62**, 1242 (1929); vgl. vor allem auch Sommelet, Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 365 (1921).

ließ. Hiermit waren aber erhebliche Verluste verbunden, so daß die Weiterverarbeitung zum Hydantoin mit dem rohen Ester durchgeführt wurde.

2. 5-Phenoxymethyl-hydantoin-5-essigsäure-äthylester (VIII)

Man fügt zu einer Lösung von 6 g Cyankalium und 35 g Ammoncarbonat in 100 ccm Wasser eine Lösung von 20 g rohem γ-Phenoxy-acetessigester in 100 g Alkohol und erwärmt 4 Stunden lang auf 60° und zum Schluß noch 1 Stunde auf 80°. Beim Ansäuern des abgekühlten Reaktionsgemisches mit Salzsäure fällt dann ein Öl aus, welches nach einiger Zeit zu einer mit Krystallen durchsetzten, halbfesten Masse erstarrt. Man saugt die Krystalle ab, entfernt die anhaftenden öligen Beimengungen mit etwas Äther und krystallisiert das rohe Hydantoin (10 g) aus 80 prozent. Alkohol um. Farblose, gut ausgebildete Prismen, die 1 Mol. Wasser enthalten, welches beim Erhitzen auf 120° leicht abgegeben wird. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt bei 157—158°. Gut löslich in Alkohol, heißem Chloroform und in Natronlauge, fast unlöslich in Äther, Wasser und wäßriger Soda.

Wasserhaltige Substanz.

0,4580, 1,0086 g Subst. verloren bei 120° 0,0282, 0,0597 g H_2O. — 3,790 mg Subst.: 0,298 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{14}H_{16}O_5N_2, H_2O$	Ber. H_2O 5,81	N 9,04
	Gef. „ 6,16, 5,92	„ 9,22

Wasserfreie Substanz.

4,919, 4,948 mg Subst.: 10,360, 10,440 mg CO_2, 2,420, 2,440 mg H_2O.

$C_{14}H_{16}O_5N_2$	Ber. C 57,53	H 5,52
	Gef. „ 57,44, 57,54	„ 5,51, 5,53

3. 5-Phenoxymethyl-hydantoin-5-essigsäure (IX)

Man löst 1 g des Esters VIII in 50 ccm n/10-Kalilauge und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbad. Säuert man dann mit Salzsäure an, so krystallisiert die freie Säure in farblosen, zu Rosetten vereinigten Krystallen aus. Zur Analyse umkrystallisieren aus heißem Wasser. Schmp. 238—239°. Gut löslich in Natronlauge, wäßriger Soda und Alkohol.

4,705 mg Subst.: 9,405 mg CO_2, 1,940 mg H_2O. — 3,569 mg Subst.: 0,333 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{12}H_{12}O_5N_2$	Ber. C 54,55	H 4,58	N 10,61
	Gef. „ 54,52	„ 4,61	„ 10,76

4. α-Phenoxymethyl-asparaginsäure (X)

Man hält eine Lösung von 4 g des Esters VIII in 50 ccm 25prozent. Kalilauge 12 Stunden lang im Sieden, säuert mit Salzsäure an und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Dann kocht man den Rückstand, ein Gemenge von Chlorkalium, freier Aminosäure und ihrem salzsauren Salz, mehrfach mit absolutem Alkohol aus (zur Spaltung des salzsauren Salzes) und versetzt mit Wasser, wobei die freie Aminosäure ungelöst zurückbleibt. Sie wird mit den Abdampfrückständen der alkoholischen Auszüge vereinigt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung krystallisiert die Aminosäure in farblosen, gut ausgebildeten Prismen aus. Ausbeute 2,2 g. Der Schmelzpunkt liegt je nach der Art des Erhitzens bei 230—240° (Zersetzung unter Gasentwicklung). Ziemlich löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, gut löslich in wäßriger Salzsäure und in Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen kirschrot.

4,680, 4,752 mg Subst.: 9,370, 9,530 mg CO_2, 2,370, 2,330 mg H_2O. — 5,572 mg Subst.: 0,294 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{11}H_{13}O_5N$	Ber. C 55,23		H 5,48	N 5,86
	Gef. „ 54,60, 54,69		„ 5,67, 5,49	„ 6,11

Gibt man zu der siedend heißen, wäßrigen Lösung der Aminosäure die berechnete Menge Barytlauge, so fällt das Bariumsalz der Reihe als krystallinischer, farbloser Niederschlag aus. Umkrystallisieren zur Analyse aus heißem Wasser. Farblose Blättchen, die 1 Mol. Wasser enthalten. Ziemlich gut löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol.

4,020 mg Subst. gaben neben P_2O_5 bei 107° (15 mm) 0,1935 mg H_2O ab. — 2,680 mg Subst.: 1,603 mg $BaSO_4$.

$C_{11}H_{11}O_5NBa, H_2O$	Ber. H_2O 4,58		Ba 35,02
	Gef. „ 4,81		„ 35,20

5. γ-Phenoxy-citramalsäure (XI)

Man gibt zu einer eisgekühlten Lösung von 2,2 g Phenoxymethyl-asparaginsäure in 15 ccm 2/n-Salzsäure allmählich unter häufigem Umschütteln eine konz. wäßrige Lösung von 0,65 g Natriumnitrit. Dann läßt man 1 Stunde lang im Eis stehen und erwärmt zunächst auf Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Nach dem Erkalten äthert man erschöpfend aus, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Die Oxysäure hinterbleibt als Öl, welches nach mehreren Tagen erstarrt. Um die Säure analysenrein zu erhalten, führt man die Rohsäure in das Bariumsalz über (vgl. weiter unten), zersetzt das Salz mit verdünnter Schwefelsäure und äthert aus. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Säure als farblose, krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei 173 bis 174° liegt. Gut löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen kirschrot.

4,729 mg Subst.: 9,505 mg CO_2, 2,120 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_6$	Ber. C 55,00	H 5,04
	Gef. „ 54,82	„ 5,02

Zur Darstellung des Bariumsalzes der Oxysäure gibt man zur siedend heißen, wäßrigen Lösung der Rohsäure die berechnete Menge Barytlauge. Es fällt dann das Salz als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Farblose, flache Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten, welches selbst bei 140° nicht abgegeben wird.

4,713, 3,970 mg Subst.: 5,825, 4,870 mg CO_2, 1,280, 1,100 mg H_2O. — 3,754 mg Subst.: 2,227 mg $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_6Ba, H_2O$	Ber. C 33,55	H 3,08	Ba 34,93
	Gef. „ 33,71, 33,45	„ 3,04, 3,10	„ 34,90

6. γ-Phenoxy-citramalsäure-dimethylester

Man sättigt eine Lösung von 0,2 g der Phenoxycitramalsäure in 10 ccm Methylalkohol in der Kälte mit Chlorwasserstoff und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbad. Dann

gießt man in Wasser, nimmt den ausgeschiedenen Ester mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit wäßriger Natriumbicarbonatlösung und trocknet mit Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt der Ester als Öl, welches nach mehrtägigem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: wasserklare Prismen vom Schmp. 67—68°. Ausbeute 0,18 g. Gut löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

4,807 mg Subst.: 10,305 mg CO_2, 2,600 mg H_2O.

$C_{13}H_{16}O_6$	Ber. C 58,21	H 6,01
	Gef. „ 58,47	„ 6,05

Bonn, Chemisches Institut, im Mai 1933.